



Marilúcia Rodrigues Gomes

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Conversão catalítica de etanol sobre carvões activados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor José Rodríguez-Mirasol, ETSII/UMA
Co-orientador: Professora Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital
Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogais: Prof. Doutor José Rodríguez-Mirasol
Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2013

Conversão catalítica de etanol sobre carvões activados

Copyright © Marilúcia Rodrigues Gomes, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. José Rodríguez-Mirasol queria expressar o meu agradecimento pela oportunidade de realizar este trabalho na Universidade de Málaga, pela sua orientação, disponibilidade e conhecimentos transmitidos.

À minha co-orientadora, Dr.^a Isabel Fonseca pela orientação ao longo desta dissertação, pela disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos e pela sua dedicação aos alunos.

Um agradecimento especial à María José Valero Romero, pela sua simpatia, pelo apoio incansável na orientação na parte experimental desta dissertação. Gostaria de agradecer também aos restantes colegas do laboratório 2.003 e à Universidade de Málaga, pelo apoio, simpatia e pela forma calorosa como me acolheram. Dr. Tomás Cordero, Dr^a Maria Olga Perez, Dr. Raul Betrián, Elisa Muñoz, Francisco Mateus, Aurora Gallardo, Juan, Elisa, Paul e Daniel. *Muchas gracias!*

À minha universidade, a Universidade Nova de Lisboa, pelos cinco anos de conhecimento, pelo corpo docente e espírito académico.

Ao programa ERASMUS, que me permitiu realizar a parte experimental desta dissertação na instituição de acolhimento e usufruir de conhecimentos além-fronteiras.

Aos meus colegas da FCT/UNL, por terem estado comigo ao longo do meu percurso académico, partilhando bons e maus momentos. Aquelas noites de estudo, no edifício VII, não serão esquecidas.

A todos os meus amigos, pelo carinho, pela motivação e compreensão por algumas ausências ao longo destes cinco anos. Espero contar com a vossa amizade durante muitos e bons anos.

Por último, mas não menos importantes, ao meu namorado e à minha família a quem dedico esta dissertação. Ao meu namorado, Luís Casquilho, por ser uma pessoa única, um bom colega e o meu apoio emocional nestes últimos três anos. Aos meus pais, Fernanda e José Gomes, por todo o apoio emocional, pelos valores transmitidos, pela motivação e todo o investimento na minha formação. Por terem acreditado em mim! À minha irmã, Carina Gomes, pelo carinho, pela motivação e por simplesmente estar presente na minha vida desde que me lembro.

Um muito e sincero OBRIGADO a todos!

“Não deseje que as coisas sejam mais fáceis, deseje ser mais forte”

(Jim Rohn)

RESUMO

A conversão catalítica de etanol permite obter produtos interessantes para a indústria química, como o etileno, o composto petroquímico com maior produção mundial. O etileno é produzido maioritariamente pelo craqueamento térmico de nafta. A desidratação de etanol é uma alternativa ao processo petroquímico, que não é catalítico.

O objectivo desta dissertação foi estudar a conversão catalítica de etanol em quatro carvões activados, preparados a partir de caroços de azeitona e activados com ácido fosfórico, na presença de diferentes percentagens volumétricas de oxigénio. Estes catalisadores foram caracterizados por adsorção de azoto e dióxido de carbono, espectroscopia fotoelectrónica de raios x, dessorção a temperatura programada de monóxido/dióxido de carbono e amoníaco.

A activação com ácido fosfórico aumentou a mesoporosidade dos catalisadores, no entanto a activação física com 10% (v/v) de oxigénio aumentou o volume de microporos. Observaram-se teores elevados de oxigénio e fósforo na superfície dos catalisadores. Na activação formaram-se grupos ésteres fosfato que mostraram ter elevada estabilidade térmica. Os grupos de ésteres fosfatos mais oxidados são centros ácidos de Brønsted.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, num reactor de leito fixo. A corrente gasosa de etanol, arrastada por hélio ou ar, permitiu o contacto com o catalisador. Na presença de ar e a 350°C, o catalisador mais activo é o HA2800-0 com uma conversão de 99,9%, que se prolongou durante 5 horas de reacção. A selectividade para o etileno foi superior a 90%, tendo-se obtido dietil éter e acetaldeído como produtos secundários. O aumento da temperatura e da pressão parcial de etanol, bem como a diminuição da velocidade espacial permitiram uma maior conversão e selectividade para o etileno. A presença de oxigénio, na alimentação, reduziu a desactivação devido à gaseificação de coque depositado nos centros activos. Estes catalisadores têm uma elevada resistência à oxidação.

Palavras-chave: etanol, etileno, desidratação de etanol, caroços de azeitona, activação com ácido fosfórico, resíduos lignocelulósicos.

ABSTRACT

Catalytic conversion of ethanol offers interesting products for the chemical industry, such as ethylene, the largest-volume petrochemical produced worldwide. Ethylene is mainly produced by thermal cracking of naphtha. The dehydration of ethanol is an alternative to petrochemical process, which is non-catalyzed.

The purpose of this dissertation was the study of ethanol catalytic conversion on four activated carbons, prepared from olive stone and activated with phosphoric acid, in the presence of different volumetric percentages of oxygen. These catalysts were characterized by adsorption of nitrogen and carbon dioxide, X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption of carbon monoxide/ carbon dioxide and ammonia.

The activation with phosphoric acid increased the mesoporosity of the catalysts and the physical activation with 10% (v/v) of oxygen increased the volume of micropores. The surface of these catalysts has high oxygen and phosphorus content. During the activation process, phosphate esters were formed and showed high thermal stability. Phosphate esters groups, more oxidized, are Brønsted acid centers.

The catalytic tests were performed at atmospheric pressure, in a fixed bed reactor. The gaseous flow of ethanol was carried by helium or air, allowing the contact with the catalyst. In the presence of air and at 350°C, HA2800-0 was the catalyst with highest activity, with a conversion of 99,9 %, which was maintained for 5 hours of reaction. The selectivity to ethylene was higher than 90%, with diethyl ether and acetaldehyde as byproducts. The increase of temperature and partial pressure of ethanol as well as the decrease of space velocity improved the conversion and selectivity to ethylene. Oxygen, as the reaction gas, decreased the deactivation because the gasification process of coke deposited on the active centers. These catalysts showed high oxidation resistance.

Keywords: ethanol, ethylene, ethanol dehydration, olive stone, phosphoric acid activation, lignocellulosic wastes.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. CATÁLISE E CATALISADOR	3
2.1.1. <i>Propriedades de um catalisador.....</i>	5
2.2. CATÁLISE HETEROGÉNEA E CATALISADORES SÓLIDOS	7
2.2.1. <i>Adsorção.....</i>	7
2.2.2. <i>Caracterização textural.....</i>	8
2.2.3. <i>Caracterização estrutural.....</i>	8
2.2.4. <i>Mecanismos de desactivação.....</i>	10
2.3. CARVÃO ACTIVADO	11
2.3.1. <i>Caroços de azeitona como precursor de carbono.....</i>	11
2.3.2. <i>Carbonização.....</i>	12
2.3.3. <i>Activação.....</i>	12
2.4. CONVERSÃO CATALÍTICA DE ETANOL	15
2.4.1. <i>Reacção de desidratação.....</i>	16
2.4.2. <i>Reacção de desidrogenação.....</i>	18
2.4.3. <i>Mecanismo proposto para conversão catalítica de etanol.....</i>	19
2.4.4. <i>Catalisadores estudados.....</i>	20
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	21
2.5.1. <i>Isotérmica de adsorção.....</i>	21
2.5.2. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de raios X.....</i>	29
2.5.3. <i>Dessorção a temperatura programada de CO-CO₂.....</i>	33
2.5.4. <i>Dessorção a temperatura programada de NH₃.....</i>	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	37
3.1.1. <i>Preparação dos catalisadores.....</i>	37
3.1.2. <i>Caracterização de catalisadores.....</i>	39
3.1.3. <i>Conversão catalítica.....</i>	41
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
3.2.1. <i>Preparação de catalisadores.....</i>	47
3.2.2. <i>Caracterização dos catalisadores.....</i>	57
3.2.3. <i>Conversão catalítica.....</i>	61
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	63
4.1. RENDIMENTOS DE PREPARAÇÃO.....	63
4.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	65
4.2.1. <i>Adsorção/dessorção de azoto, a 77K.....</i>	65
4.2.2. <i>Adsorção de dióxido de carbono, a 273 K.....</i>	69
4.3. QUÍMICA SUPERFICIAL	71
4.3.1. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de raios X.....</i>	71
4.3.2. <i>Dessorção a temperatura programada de CO e CO₂.....</i>	75
4.3.3. <i>Dessorção a temperatura programada de NH₃.....</i>	79
4.4. TESTES CATALÍTICOS	81
4.4.1. <i>Experiência 1 - Atmosfera Inerte.....</i>	81
4.4.2. <i>Experiência 2 - Atmosfera Oxidante.....</i>	85
4.4.3. <i>Experiência 3 _ Influência de outras condições operatórias.....</i>	89
5. CONCLUSÕES	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
7. ANEXOS	97

7.1. ESPECTROS DE XPS	97
7.2. ESPECTROS DE C1S	99
7.3. ESPECTROS DE O1S	101
7.4. ESPECTROS DE FÓSFORO P2P DESCONVOLUCIONADOS	103
7.5. ESPECTROS DA AMOSTRA HA2800-R.....	105
7.6. ISOTÉRMICAS DE AZOTO	107
7.7. ISOTÉRMICAS DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comparação do percurso catalítico (a negrito) e não catalítico da reacção $R \rightarrow P$. Adaptada de [8].	3
Figura 2.2 – Ciclo catalítico. Adaptada de [8].	4
Figura 2.3 – Velocidade de aproximação ao equilíbrio de uma reacção química: sem catalisador e com catalisador (a negrito). Adaptada de [8].	4
Figura 2.4: Mecanismos de eliminação. Adaptada de [4].	17
Figura 2.5: Mecanismos de substituição nucleófila. Adaptada de [4].	18
Figura 2.6: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptada de [16].	21
Figura 2.7: Tipos de histereses. Adaptada de [17].	23
Figura 2.8: Esquema descritivo do processo de XPS, com emissão de um fotoelectrão da orbital 1s. Adaptada de [23].	29
Figura 2.9: Exemplo de um espectro de XPS para o polietileno. Adaptada de [24].	30
Figura 3.1: Forno de activação.	44
Figura 3.2: Conjunto amovível do forno.	44
Figura 3.3: Instalação para os ensaios de DTP-CO-CO ₂ .	45
Figura 3.4: Instalação para os testes catalíticos e para a DTP-NH ₃ .	45
Figura 3.5: Instalação de testes catalíticos e DTP-NH ₃ .	46
Figura 3.6: Pormenor da entrada de etanol.	46
Figura 4.1: Amostra de HA2800-0 após impregnação.	63
Figura 4.2: HA2800-0 após activação.	63
Figura 4.3: HA2800-0 após moagem.	63
Figura 4.4: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA2800-0.	65
Figura 4.5: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-0.	65
Figura 4.6: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-10.	66
Figura 4.7: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-20.	66
Figura 4.8: Isotérmica de adsorção de dióxido de carbono, a 273 K, para os 4 catalisadores.	69
Figura 4.9: Espectro de XPS do catalisador HA2800-0.	71
Figura 4.10: Espectros normalizados de fósforo (2p) dos catalisadores.	73
Figura 4.11: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA2800-0 (linha negrito corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).	73
Figura 4.12: Dessorção de monóxido de carbono na DTP de CO e CO ₂ .	75
Figura 4.13: Dessorção de dióxido de carbono na DTP de CO e CO ₂ .	75
Figura 4.14: Curva de dessorção de amoníaco para o catalisador HA2800-0.	79

Figura 4.15: Evolução da conversão de etanol ao longo do tempo de reacção (TOS) para os catalisadores HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20, em hélio, a 350°C. (PEtOH = 0,02 atm; W/F= 0,100 g·s/μmol; WHSV=1,66 g/g.h).	82
Figura 4.16: Evolução da conversão de etanol ao longo do tempo de reacção (TOS) para os catalisadores HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20, em ar, a 350°C. (PEtOH = 0,02 atm; W/F= 0,100 g·s/μmol; WHSV=1,66 g/g.h).	85
Figura 4.17: Espectro de fósforo para o catalisador HA2800-0 e HA2800-R.	87
Figura 4.18: Testes catalíticos mantendo a pressão parcial de etanol constante (0,02 atm), variando a velocidade espacial para cinco temperaturas.	90
Figura 4.19: Testes catalíticos mantendo a velocidade espacial constante (1,66 g/g.h), variando a pressão parcial de etanol para cinco temperaturas.	90
Figura 7.1: Espectro de XPS do catalisador HA3500-0.	97
Figura 7.2: Espectro de XPS do catalisador HA3500-10.	97
Figura 7.3: Espectro de XPS do catalisador HA3500-20.	98
Figura 7.4: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-0.	99
Figura 7.5: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-10.	99
Figura 7.6: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-0.	99
Figura 7.7: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-20.	99
Figura 7.8: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA2800-0.	101
Figura 7.9: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-10.	101
Figura 7.10: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-0.	101
Figura 7.11: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-20.	101
Figura 7.12: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-0 (linha negrito corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).	103
Figura 7.13: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-10 (linha negrito corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).	103
Figura 7.14: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-20 (linha negrito corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).	104
Figura 7.15: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-R.	105
Figura 7.16: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-R.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Análise elementar de uma amostra de caroços de azeitona (base seca) [11].	11
Tabela 2.2: Propriedades de etanol (absoluto) [13].	15
Tabela 2.3: Energias de ligação de grupos de carbono, oxigénio, fósforo, azoto e enxofre [22] [25].	31
Tabela 2.4: Grupos funcionais e respectivo produto e temperatura de decomposição para a DTP-CO-CO ₂ [26] [27].	33
Tabela 3.1: Características do agente activante e do precursor.	37
Tabela 3.2: Características dos gases de activação.	37
Tabela 3.3: Características da água de lavagem.	37
Tabela 3.4: Características do forno de activação.	38
Tabela 3.5: Características da estufa de secagem.	38
Tabela 3.6: Outros materiais e equipamentos.	38
Tabela 3.7: Características do equipamento para as isotérmicas de adsorção.	39
Tabela 3.8: Características do equipamento de espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS).	39
Tabela 3.9: Características do analisador de gás para a DTP de CO-CO ₂ .	39
Tabela 3.10: Características do espectrofotómetro utilizado para a DTP de NH ₃ .	39
Tabela 3.11: Características do reactor para a dessorção de CO-CO ₂ e NH ₃ .	39
Tabela 3.12: Características do forno tubular.	40
Tabela 3.13: Outros materiais e equipamentos para as DTP.	40
Tabela 3.14: Características do etanol utilizado como reagente.	41
Tabela 3.15: Características dos gases de reacção de etanol.	41
Tabela 3.16: Características dos compostos calibrados.	41
Tabela 3.17: Características do cromatógrafo com detector de condutividade térmica (TCD).	42
Tabela 3.18: Características das colunas.	42
Tabela 3.19: Características do reactor.	43
Tabela 3.20: Características do espectrofotómetro.	43
Tabela 3.21: Características do forno tubular.	43
Tabela 3.22: Outros materiais e equipamentos para a etapa de conversão catalítica.	43
Tabela 3.23: Nomenclatura dos carvões activados preparados.	47
Tabela 3.24: Tabela-resumo da etapa de impregnação.	49
Tabela 4.1: Parâmetros texturais a partir da adsorção/dessorção de N ₂ , a 77K.	67
Tabela 4.2: Parâmetros texturais a partir da adsorção de CO ₂ , a 273K.	70
Tabela 4.3: Percentagem mássica de carbono, oxigénio e fósforo na superfície dos catalisadores.	72
Tabela 4.4: Contribuição dos diferentes grupos ésteres fosfato na superfície dos catalisadores.	74

Tabela 4.5: Grupos funcionais na superfície dos carvões pela análise das DTP-CO-CO ₂ (X significa presença do grupo).	76
Tabela 4.6: Quantidades dessorvidas de CO e CO ₂ para cada catalisador.	76
Tabela 4.7: Condições operatórias das experiências 1 e 2.	81
Tabela 4.8: Selectividade e conversão registadas, em hélio, após 10 minutos de reacção.	83
Tabela 4.9: Selectividade e conversão registadas, em hélio, após 150 minutos de reacção.	83
Tabela 4.10: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 10 minutos de reacção.	86
Tabela 4.11: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 150 minutos de reacção.	86
Tabela 4.12: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 300 minutos de reacção.	86
Tabela 4.13: Percentagem mássica de carbono, oxigénio e fósforo na superfície do catalisador HA2800 antes (-O) e após (-R) a experiência 2.	87
Tabela 4.14: Contribuição dos diferentes grupos ésteres fosfato na superfície do catalisador HA2800 antes (-O) e após (-R) na experiência 2.	88
Tabela 4.15: Condições operatórias da experiência 3.	89
Tabela 4.16: Selectividade de produtos para as várias temperaturas (valor médio).	91
Tabela 7.1: Dados das isotérmicas de azoto.	107
Tabela 7.2: Dados das isotérmicas de dióxido de carbono.	111

ABREVIATURAS

<i>OCDE</i>	Organização para a cooperação e desenvolvimento económico
<i>HA</i>	Caroços de azeitona
<i>x</i>	Razão mássica de impregnação
<i>y</i>	Temperatura de activação
<i>z</i>	Percentagem volumétrica de oxigénio
η_{prep}	Rendimento da etapa de preparação
η_{imp}	Rendimento da etapa de impregnação
$m_{inicial}$	Massa inicial de caroços de azeitona e ácido fosfórico
m_{imp}	Massa de caroços de azeitona e ácido fosfórico após impregnação
m_{act}	Massa de catalisador após activação
m_{final}	Massa de catalisador após lavagem
m_{HA}	Massa de caroços de azeitona
$m_{H_3PO_4(100\%)}$	Massa de ácido fosfórico
$m_{H_3PO_4(85\%)}$	Massa de solução de ácido fosfórico 85%
$V_{H_3PO_4(85\%)}$	Volume de solução de ácido fosfórico 85%
<i>TOS</i>	Tempo de reacção (do inglês, <i>Time on stream</i>)
<i>XPS</i>	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X
<i>DTP</i>	Dessorção a temperatura programada
<i>EtOH</i>	Etanol
<i>BET</i>	Método de Brunauer, Emmett e Teller
<i>DR</i>	Método de Dubinin-Raduskevitch
<i>DA</i>	Método de Dubinin-Astakhov
$A_{BET}^{N_2}$	Área específica determinada pelo método de BET (isotérmica de azoto)
$A_{ext}^{N_2}$	Área externa (isotérmica de azoto)
$A_{micro}^{N_2}$	Área de microporos determinada pelo método de t (isotérmica de azoto)
$V_p^{N_2}$	Volume total de poros calculado a $P/P_0=0,95$ (isotérmica de azoto)
$V_{mes}^{N_2}$	Volume de mesoporos (isotérmica de azoto)
$V_{micro}^{N_2}$	Volume de microporos (isotérmica de azoto)
$V_{DR}^{N_2}$	Volume de microporos pelo método de DR (isotérmica de azoto)

$A_{DR}^{CO_2}$	Área de microporos determinada por DR (isotérmica de dióxido de carbono)
$V_{DR}^{CO_2}$	Volume de microporos pelo método de DR (isotérmica de dióxido de carbono)
$V_{DA}^{CO_2}$	Volume de microporos pelo método de DA (isotérmica de dióxido de carbono)
P_{EtOH}	Pressão parcial de etanol
W/F_{EtOH}	Razão massa de catalisador e caudal molar de etanol
$WHSV$	Velocidade espacial (do inglês, <i>weight hourly space velocity</i>)

1. INTRODUÇÃO

A Agência Internacional de Energia (IEA) estima que em 2035, a procura global de energia será 40%, ou mesmo 51%, superior à registada em 2009. Estes números dependem das políticas implementadas nos próximos anos, e devem-se, sobretudo, ao elevado crescimento económico e demográfico dos países que não integram a OCDE [1].

A indústria química (e petroquímica) representa 10% da procura energética e 7% dos gases de efeito de estufa emitidos globalmente. Nas últimas décadas, este sector tem tentado contrariar esta tendência pela implementação de novas soluções. A utilização de catalisadores, por exemplo, permitiu aumentar a velocidade das reacções, a eficiência energética e diminuir as emissões de gases poluentes. Actualmente 90% dos processos industriais são catalisados, em pelo menos um passo. Num cenário de crescimento, como o referido anteriormente, é expectável que a actividade industrial se intensifique. Os desenvolvimentos na área da catálise são desejados e de elevado potencial para minimizar os impactos económicos e ambientais [2].

Esta dissertação aborda a conversão catalítica de etanol em catalisadores heterogéneos. Dependendo do catalisador são vários os produtos que se podem formar, entre os quais o etileno (eteno, pela IUPAC), o composto petroquímico com maior volume de produção mundial [3, 4]. A conversão catalítica de etanol é uma alternativa à opção petroquímica para a produção de etileno. O etileno produzido, na reacção de desidratação de etanol, é também designado por “etileno verde” (do inglês, “*green ethylene*”), se o reagente e o produto não forem produzidos por via petroquímica. Este método de produzir etileno utiliza recursos renováveis (resíduos lignocelulósicos para a produção de etanol) reduzindo os impactos ambientais pela fixação de carbono [2, 5].

A desidratação de etanol, em catalisadores heterogéneos, tem sido estudada sobretudo em aluminas e zeólitos (sintéticos) [4, 6]. Nesta dissertação, os catalisadores são carvões activados com ácido fosfórico, preparados a partir de caroços de azeitona. A utilização destes catalisadores permite um reaproveitamento de resíduos da indústria da azeitona e do azeite, nos países mediterrânicos, e a introdução de recursos renováveis na produção de etileno.

Foram preparados dois catalisadores, HA2800-0 e HA3500-20, e seleccionados dois adicionais, HA3500-0 e HA3500-10. Para caracterizar texturalmente os quatro catalisadores analisaram-se as isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto e adsorção de dióxido de carbono. As características da química superficial obtiveram-se utilizando espectroscopia fotoelectrónica de raios X e dessorção à temperatura programada (monóxido, dióxido de carbono e amoníaco). A conversão catalítica de etanol, em fase gasosa, foi estudada num reactor de leito fixo, para diferentes condições operatórias (atmosfera e temperatura de reacção, pressão parcial de etanol e velocidade espacial).

O próximo capítulo aborda os conceitos relevantes na conversão catalítica de etanol e a descrição das técnicas de caracterização. No capítulo de materiais e métodos encontram-se os procedimentos experimentais para a preparação e caracterização dos quatro catalisadores, bem como para as três experiências. Os resultados e conclusões encontram-se nos capítulos 4 e 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catálise e catalisador

A catálise é o fenómeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade da reacção química sem ser consumida no processo [7, 8].

A catálise pode ser classificada em três tipos:

- **Homogénea:** quando o catalisador e reagentes estão dispersos na mesma fase.
- **Heterogénea:** quando o catalisador e reagentes se encontram em fases distintas. A reacção ocorre na interface das fases. O conceito de centros activos é uma particularidade deste tipo de catálise, se o catalisador for um sólido.
- **Enzimática** (biocatálise): quando o catalisador é uma enzima. A catálise enzimática partilha características dos dois tipos anteriores. A enzima é uma macromolécula que se pode considerar em solução com os reagentes, formando uma só fase, mas que por outro lado apresenta centros activos [8].

O catalisador intervém no mecanismo de uma reacção $R \rightarrow P$, proporcionando um novo percurso reacctional de conversão de reagentes (R) em produtos (P), envolvendo compostos intermediários (RX). O novo mecanismo é energeticamente mais favorável, sendo a energia de activação (E_a) menor na opção catalítica (Figura 2.1). A variação da energia livre (ΔG) é a mesma, uma vez que o estado inicial e final é o mesmo [8].

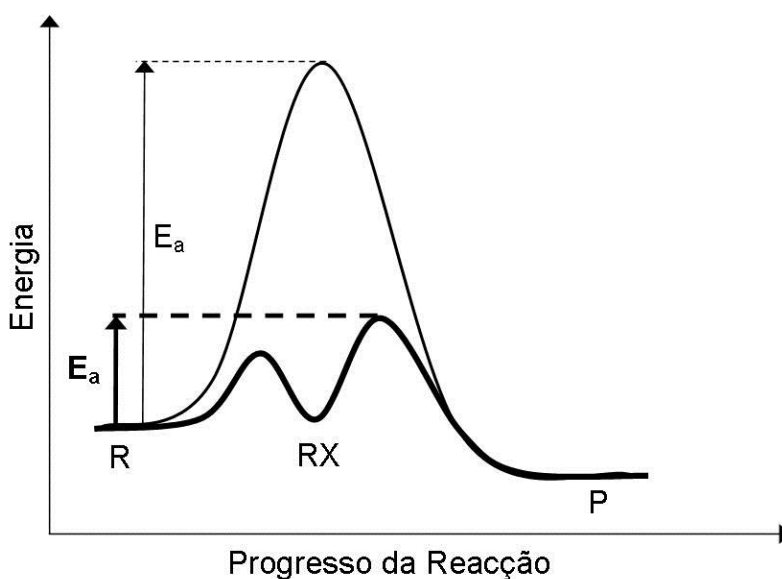


Figura 2.1 – Comparação do percurso catalítico (a **negrito**) e não catalítico da reacção $R \rightarrow P$. Adaptada de [8].

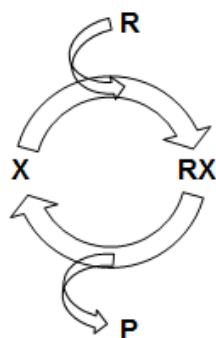


Figura 2.2 – Ciclo catalítico. Adaptada de [8].

O ciclo catalítico (Figura 2.2) repete-se e o catalisador é regenerado no final de cada ciclo reaccional. Contudo, o ciclo catalítico não se repete indefinidamente, pois ocorrem simultaneamente vários mecanismos de desactivação, que impedem a regeneração do catalisador [8].

Quanto à posição de equilíbrio, esta não é alterada. O catalisador apenas aumenta a velocidade de aproximação ao equilíbrio, acelerando igualmente a reacção directa e a reacção inversa (Figura 2.3) [8].

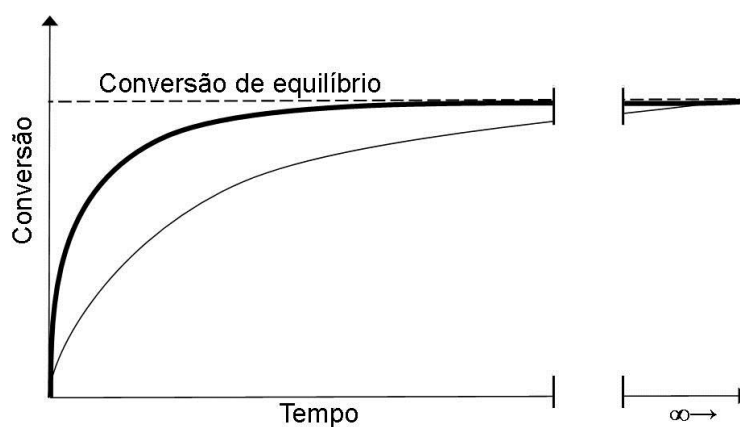


Figura 2.3 – Velocidade de aproximação ao equilíbrio de uma reacção química: sem catalisador e com catalisador (a **negrito**). Adaptada de [8].

2.1.1. Propriedades de um catalisador

2.1.1.1. Selectividade

O catalisador não é apenas responsável pelo aumento da velocidade da reacção, mas também pelo favorecimento de uma reacção química de entre outras termodinamicamente possíveis ($\Delta G < 0$), para os mesmos reagentes. As características do catalisador, como os centros activos na catálise heterogénea, controlam quais as reacções que ocorrem. Esta capacidade que o catalisador tem de favorecer uma reacção em detrimento de outras, controlando os produtos finais, designa-se por selectividade [8].

A selectividade pode ser quantificada recorrendo a diferentes equações, traduzindo-se numa razão entre um produto e os restantes produtos, dito secundários [8]. Para esta dissertação, a expressão adoptada é a da equação 2.1.

$$S = \frac{\text{quantidade de um determinado produto}}{\text{quantidade de produtos secundários}} \quad (2.1)$$

O catalisador deve ser o mais selectivo possível, pois o objectivo é maximizar a quantidade de produto pretendido, sem desperdícios na formação de produtos secundários, evitando etapas complexas de separação.

2.1.1.2. Actividade

Como foi referido anteriormente, o ciclo catalítico não se repete indefinidamente devido a mecanismos de desactivação. O catalisador perde actividade, se a conversão de reagentes em produtos diminuir ao longo do tempo [8].

Para efeitos de comparação de actividade entre catalisadores pode recorrer-se a diferentes parâmetros. Por exemplo, ao estabelecer um valor para a conversão ou para a velocidade de reacção, o catalisador mais activo será o que atingir essa conversão ou velocidade à temperatura mais baixa. Também é válida a análise do tempo de contacto, as constantes cinéticas, ou a conversão conseguida para um conjunto de condições operacionais estabelecidas. Pode ser expressa, em termos absolutos, através da velocidade de “*turnover*”, que considera o número de revoluções do ciclo catalítico por unidade de tempo ou pela frequência de “*turnover*” (TOF), que é a razão entre a quantidade de reagente, em cada segundo, pela quantidade de catalisador (ou centros activos). A vida do catalisador é definida pelo número de “*turnover*” realizados antes de desactivar [8].

2.1.1.3. Estabilidade

A estabilidade de um catalisador é determinada pela sua capacidade de resistir a alterações durante o processo catalítico, que comprometam a sua selectividade e actividade

catalítica. Nos catalisadores sólidos, esta propriedade depende da resistência das partículas sólidas a alterações de forma e da sua química superficial [8].

2.2. Catálise heterogénea e catalisadores sólidos

Na catálise heterogénea, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases distintas. Quando o catalisador é um sólido, os reagentes interagem com a superfície através de fenómenos de adsorção, resultantes de forças atractivas não compensadas à superfície. O estudo da superfície destes catalisadores é essencial para avaliar o seu comportamento em diferentes reacções [8].

2.2.1. Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) e exotérmico ($\Delta H < 0$) [8]. Atendendo às forças atractivas envolvidas, pode ser classificada em dois tipos:

- **Adsorção física:** não há alteração químicas das moléculas adsorvidas, a energia de activação e o calor de adsorção são baixos. As forças envolvidas são forças de van der Waals. Neste tipo de adsorção podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, pelo que a quantidade adsorvida é alta. A força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. A adsorção física é, ainda, favorecida a altas pressões, tem baixa selectividade em toda a superfície e é reversível [8].
- **Adsorção química:** envolve a formação de ligações químicas, pelo que a energia de activação e o calor de adsorção são elevados. Forma-se apenas uma camada molecular adsorvida (monocamada), pelo que a quantidade adsorvida é menor comparativamente à adsorção física. A força de ligação diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta e é altamente específica nos centros activos. Contrariamente à adsorção física, a adsorção química acontece a temperaturas elevadas e é frequentemente irreversível. A adsorção química diz-se não dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação e dissociativa quando dois ou mais fragmentos se ligam à superfície do sólido [8].

A adsorção física é uma etapa prévia da adsorção química. As moléculas do gás adsorvem-se primeiro na superfície fisicamente, uma vez que a energia de activação é baixa, e adsorvem depois por adsorção química, quando esta for energeticamente mais favorável. Na ausência da adsorção física, as moléculas de gás teriam de ser activadas através do fornecimento de energia igual à energia de dissociação, que é muito elevada [8].

A adsorção química do(s) reagente(s) nos centros activos é a primeira etapa da reacção catalítica, permitindo o enfraquecimento das ligações nas moléculas dos reagentes e facilitando a conversão em produtos. Os produtos, por sua vez, sofrem um processo de dessorção. O complexo de adsorção é constituído pela espécie adsorvida quimicamente e o(s) átomo(s) da superfície com o qual está ligada [8].

2.2.2. Caracterização textural

A caracterização textural permite determinar a área específica, o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros do catalisador. As técnicas mais utilizadas para a determinação destes parâmetros texturais são o estudo da isotérmica de adsorção física de um gás (no capítulo 2.5) e a porosimetria de mercúrio [8].

Área específica

A área específica corresponde à soma da área específica externa e interna e é expressa em unidade de área por unidade de massa do catalisador. A área externa e interna dependem do tamanho e da porosidade da partícula de catalisador, respectivamente.

Volume de poros

O volume de poros corresponde ao volume de vazios por unidade de massa do catalisador. O volume de poros corresponde à soma do volume dos vários tipos de poros que constituem o catalisador.

Os poros são classificados, relativamente ao seu diâmetro L (ou à largura para poros tipo fenda), em:

- Macroporos ($L > 50 \text{ nm}$);
- Mesoporos ($2 < L < 50 \text{ nm}$);
- Microporos ($L < 2 \text{ nm}$);
 - Ultramicroporos ($L < 0,7 \text{ nm}$) [8, 9].

2.2.3. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural permite identificar a composição e as propriedades químicas do catalisador. Algumas técnicas conhecidas para avaliar a química dos catalisadores sólidos incluem a termogravimetria, os métodos de temperatura programada (capítulo 2.5.3) e espectroscópicos, nomeadamente a espectroscopia fotoelectrónica de raios x (capítulo 2.5.2). A difracção de raios x apenas é utilizada para catalisadores com estruturas cristalinas [8].

Esta caracterização deve incluir, também, uma análise das propriedades ácidas (ou básicas) do catalisador. Para identificar e quantificar os centros ácidos é comum utilizarem-se métodos de titulação, dessorção de bases a temperatura programada (capítulo 2.5.4), espectroscopia de infravermelhos e reacções químicas modelo [8].

A força dos centros ácidos é determinada pela capacidade de reterem uma base a altas temperaturas. Na catálise ácida, quanto maior for a força ácida de um centro ácido maior é a

sua actividade. O número e a densidade de centros ácidos é especialmente importante quando os catalisadores promovem reacções bimoleculares, que requerem 2 centros ácidos [8].

Existem dois tipos de centros ácidos (e básicos) no catalisador: centros ácidos de Brønsted e centros ácidos de Lewis. Nem todas estas técnicas permitem realizar esta distinção. A utilização de várias técnicas de caracterização é, por isso, essencial para correlacionar correctamente a acidez do catalisador com a sua actividade e selectividade. Os resultados devem ser analisados como um todo.

O método de titulação de uma suspensão não aquosa do sólido ácido com uma base permite determinar a força ácida e a acidez global de um catalisador; Os métodos de espectroscopia de infravermelhos permitem estudar o tipo de ligações dos centros ácidos; A adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelhos permite a distinguir entre os centros ácidos de Brønsted e de Lewis; A dessorção a temperatura programada de um molécula básica (molécula sonda) permite obter a distribuição centros ácidos e correlacionar a acidez com a actividade catalítica [8].

2.2.3.1. Tipos de centros ácidos

Nas soluções aquosas, a acidez é determinada pelo pH, que indica o número de espécies H_3O^+ presentes em solução. Na catálise ácida com catalisadores sólidos, os reagentes interagem directamente com os centros ácidos à superfície do catalisador, não envolvendo a interposição de um solvente [8].

Centros ácidos de Brønsted

Os centros ácidos de Brønsted são capazes de ceder protões a espécies básicas, pelo que também são designados por centros protónicos. Estes tipos de centros ácidos estão envolvidos nas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos, como craqueamento de alcanos e isomerização de aromáticos [8].

Centros ácidos de Lewis

Os centros ácidos de Lewis são aceitadores de electrões provenientes das espécies básicas de Lewis. Normalmente, estes centros ácidos são iões não completamente coordenados à estrutura sólida, isto é, com posições de coordenação vagas, sendo portanto aceitadores de electrões. Não parecem ter actividade catalítica sozinhos, mas a sua presença aumenta actividade dos centros ácidos de Brønsted [8].

2.2.4. Mecanismos de desactivação

Durante o processo catalítico podem ocorrer alterações no catalisador que comprometam a sua selectividade e promovam a sua desactivação. Nos catalisadores sólidos, as causas da desactivação podem classificar-se em 3 grupos:

- **Envenenamento:** Adsorção química forte de impurezas nos centros activos do catalisador;
- **Incrustação:** Deposição de material não reactivo à superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa. Implica a diminuição da área específica do catalisador, por deposição de carbono produzido por reacções secundárias.
- **Transformações no estado sólido:** reacções químicas entre as diversas fases sólidas ou do sólido com os compostos de outra fase, que provocam alterações estruturais e sinterização. A sinterização consiste na alteração de forma e coalescência das partículas pequenas formando partículas maiores, de menor razão área/volume. Este processo resulta, geralmente, de sobreaquecimento do material e provocam a diminuição da área específica [8].

Em catalisadores ácidos, a deposição de material não reactivo, o coque, resulta da desidrogenação de compostos aromáticos policíclicos produzidos a partir de intermediários tais como alcenos e aromáticos, tendo sido proposta a seguinte sequência de passos:

- a) Craqueamento de hidrocarbonetos;
- b) Oligomerização dos produtos olefínicos;
- c) Ciclização dos oligómeros;
- d) Formação de monoaromáticos por transferência de hidrogénio;
- e) Alquilação dos monoaromáticos, seguida de ciclização e transferência de hidrogénio, produzindo poliaromáticos.

A basicidade dos reagentes, a acidez do catalisador e a densidade dos centros ácidos têm um papel importante na quantidade de coque formado. A estrutura porosa dos catalisadores também tem importância na formação de coque [8].

2.3. Carvão activado

O carvão activado é um tipo de material de carbono não grafítico, de estrutura microcristalina com elevada porosidade e área específica. Os carvões activados são utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisador [9].

Os carvões activados são preparados a partir de materiais sólidos não grafíticos, designados por precursores de carbono. Como precursores de carbono podem ser utilizados diversos materiais, com alto teor de carbono e baixo teor de matéria inorgânica, desde caroços e cascas de frutos a carvões minerais, coque de petróleo e madeira. A escolha do precursor influencia as propriedades finais do carvão [9].

2.3.1. Caroços de azeitona como precursor de carbono

Os caroços de azeitona são materiais lignocelulósicos compostos por hemicelulose, celulose e lenhina [10]. Na análise elementar, Tabela 2.1, é possível verificar que para além de carbono, oxigénio e hidrogénio, também azoto e enxofre estão presentes em quantidades residuais nos caroços de azeitona.

Carvões preparados a partir de caroços de azeitona, de granulometria entre 2 a 2,8 mm, produzem quantidades de cinza relativamente baixas e têm um rendimento apreciável de carbonizado, mesmo quando o tratamento térmico se realiza na presença de oxigénio (10% O₂ e 90% N₂) [11].

Tabela 2.1: Análise elementar de uma amostra de caroços de azeitona (base seca) [11].

Elemento Químico	Percentagem Mássica (%)
C	57,62
O	27,73
H	8,08
N	1,34
S	0,17

Na preparação de um carvão activado, o precursor deve ser sujeito a uma etapa de pré-tratamento, com o objectivo de eliminar resíduos e homogeneizar a amostra. Este processo pode consistir numa lavagem com solventes ou uma pré-oxidação, no caso de carvão de coque, terminando com uma trituração, classificação granulométrica e secagem [9].

A transformação do precursor em carvão activado inclui processos de carbonização e activação do precursor. Estas duas etapas podem dar-se consecutivamente ou simultaneamente, dependendo do procedimento adoptado [9].

2.3.2. Carbonização

A carbonização consiste num tratamento térmico do precursor, em atmosfera inerte (normalmente azoto ou árgon), com o objectivo de eliminar substâncias voláteis e criar alguma porosidade. Na carbonização formam-se gases, como hidrogénio e hidrocarbonetos leves, e um sólido, rico em carbono. Os produtos da fase gasosa tendem a reagir e a formar produtos secundários, sobretudo a 800°C, com a formação de óxidos, olefinas, aromáticos e cinzas, que se depositam. O produto sólido é mais enriquecido em carbono e aromáticos, comparativamente ao precursor. A formação de estruturas aromáticas gera microporosidade. Velocidades de aquecimento elevadas proporcionam a eliminação de substâncias voláteis e geram sólidos pouco densos, com meso e macroporos. Por outro lado, velocidades de aquecimento baixas impedem a eliminação eficaz de substâncias voláteis e a formação de meso e macroporos, contudo os carvões tendem a ser mais microporosos, pelo que a dureza e densidade é superior [9].

Por vezes, o termo pirólise surge associado à carbonização. Os dois termos referem-se à degradação térmica do precursor, contudo na pirólise, pretende-se valorizar os gases e compostos voláteis, enquanto que na carbonização, o objectivo é obter-se carvão [9].

2.3.3. Activação

Na activação, o precursor ou o carbonizado, é submetido a reacções secundárias, que permitem aumentar a porosidade e controlar características físico-químicas finais do carvão. A activação pode ser dividida em dois tipos: a activação física e a activação química [9].

2.3.3.1. Activação física

Na activação física, a carbonização e a activação são normalmente processos consecutivos. Assim, a activação física consiste numa gaseificação parcial do material carbonizado com vapor de água, dióxido de carbono ou ar, por forma a desenvolver a estrutura porosa adequada [9].

O agente activante mais comum é o vapor de água, sendo a activação mais eficiente energeticamente e responsável pela formação considerável de microporosos. A activação com

ar envolve geralmente dois passos, o aquecimento com ar até à temperatura de ignição do carvão (cerca de 500°C) e o arrefecimento em atmosfera inerte [9].

2.3.3.2. Activação química

A activação química envolve a impregnação de agentes activantes no precursor, seguido da activação e carbonização num só passo. Os agentes activantes podem ser substâncias desidratantes, como o ácido fosfórico, o cloreto de zinco e o hidróxido de potássio. Cada reagente promove a formação de estruturas porosas com propriedades ácido-base distintas. A activação química implica necessariamente uma etapa de lavagem e secagem do carvão para eliminar os excessos de reagente após a activação/carbonização [9].

O cloreto de zinco foi muito utilizado como agente activante na década de 70, no entanto por provocar corrosão do equipamento, ter um impacto ambiental negativo e existir a possibilidade de contaminação do carvão com zinco residual foi progressivamente substituído pelo ácido fosfórico [9].

2.3.3.3. Activação química com ácido fosfórico

A activação com ácido fosfórico permite produzir carvões com elevada área específica, mas está dependente da matéria-prima do precursor, da razão de impregnação e das condições operatórias do tratamento térmico [9].

Os carvões, provenientes de resíduos de madeira quando activados quimicamente com ácido fosfórico, são menos densos, menos resistentes à abrasão e mais mesoporosos do que os produzidos por activação física. O aumento da razão de impregnação de ácido fosfórico proporciona um maior desenvolvimento da estrutura porosa, com aumento do volume de mesoporoso, devido à formação de ésteres fosfato. Para os resíduos de madeira e resíduos lignocelulósicos, o ácido hidrolisa a ligação glicosídica da hemicelulose e da lenhina produzindo polissacáridos e quebrando os grupos arilo da lenhina. Para os precursores mais ricos em lenhina obtêm-se melhores rendimento de carbonizado [9, 12].

A resistência à oxidação tem sido um dos problemas associados à utilização de carvões activados como catalisadores. Quando estes são expostos a condições operatórias envolvendo oxigénio e temperaturas superiores a 250°C, estes tendem a oxidar-se e a gaseificar. A activação de carvões com compostos de fósforo permite aumentar a resistência à oxidação. O ião fosfato é incorporado nas estruturas de carbono e oxigénio, permanecendo após lavagem [12].

2.4. Conversão catalítica de etanol

O etanol é um álcool, isto é, um composto orgânico com um grupo hidroxilo ligado a um átomo de carbono com hibridação sp^3 . A 20°C é um líquido incolor e é o solvente mais importante, depois da água. Pode ser produzido por via fermentativa ou por via petroquímica [3].

O etanol produzido a partir da fermentação de resíduos lignocelulósicos é conhecido por bio-etanol. O bio-etanol contém elevadas quantidades de água, que é eliminada posteriormente por destilação. Contudo é de salientar que o etanol e a água formam um azeótropo, quando o etanol atinge uma percentagem mássica de 95,57%, não sendo possível utilizar a destilação convencional para produzir etanol anidro (Tabela 2.2), mais conhecido como etanol absoluto (99% (p/p)). A mistura azeotrópica é denominada por etanol hidratado. [3]

O processo mais utilizado para a produção de etanol, pela via petroquímica, é a hidratação de etileno, no entanto a produção por esta via tem vindo a diminuir devido aos aumentos do preço do petróleo e seus derivados. [3].

Tabela 2.2: Propriedades de etanol (absoluto) [13].

Propriedades	
Fórmula química	C_2H_5OH
Massa molar (g/mol)	46,06
Densidade, a 20°C (g/cm³)	0,789
Temperatura de fusão (°C)	-114,1
Temperatura de ebulição (°C)	78,5
Temperatura de auto-ignição (°C)	425
Pressão de vapor, a 20°C (hPa)	59
Viscosidade, a 20°C (mPa.s)	1,2
Limites de explosão, a 15°C	3,5% a 15%

As propriedades químicas do etanol estão associadas ao grupo hidroxilo, capaz de intervir em reacções de desidratação e desidrogenação. As reacções de desidratação ocorrem na presença de catalisadores ácidos e as reacções de desidrogenação, preferencialmente, em catalisadores básicos ou com centros ácidos mais fracos [14].

2.4.1. Reacção de desidratação

Na desidratação de etanol, para além de água, podem formar-se dois produtos, o etileno (C_2H_4) e o dietil éter ($C_2H_5OC_2H_5$). É um processo que exige um catalisador ácido e temperaturas elevadas. O etileno é produzido por um mecanismo de reacção unimolecular, enquanto que o dietil éter forma-se por um mecanismo de reacção bimolecular [4, 14].

2.4.1.1. Etileno

O etileno (C_2H_4) é um hidrocarboneto com dois carbonos ligados por uma ligação dupla. Este composto não tem nenhuma aplicação directa, mas é utilizado como intermediário, por exemplo, na produção de etilenoglicol, óxido de etileno, etil benzeno e polietileno [4].

É produzido pelo craqueamento térmico de nafta ou gás natural. Em 2010, a *Braskem* começou a produzir etileno, no Brasil, através da desidratação de etanol. Apesar de a matéria-prima ser mais cara e o processo ser energeticamente mais exigente, os impactos ambientais são minimizados pela fixação de carbono devido à utilização de etanol proveniente da fermentação da cana-de-açúcar [2].

A produção de etileno a partir de etanol está associada a reacções de eliminação do tipo E1, E2 ou E1cB (Figura 2.4) [4].

O mecanismo E1 consiste numa reacção de eliminação em dois passos e segue uma cinética de 1ª ordem. No primeiro passo, o etanol é adsorvido por um centro ácido, ocorrendo a protonação inicial do grupo OH e a quebra da ligação C-O, formando-se um carbocatião. Este é o passo controlador da reacção. Segue-se a perda rápida de um protão, por parte do carbocatião, formando-se a ligação C=C do etileno. A eliminação E1 é também designada por eliminação unimolecular, uma vez que apenas está envolvida uma molécula no passo limitante [4, 14, 15].

Contrariamente ao mecanismo E1, a eliminação E2 dá-se num passo e é designada por eliminação bimolecular, pois o passo controlador da reacção depende de duas moléculas. A velocidade da reacção varia com a concentração, pelo que se trata de uma reacção de segunda ordem. É uma reacção concertada, em que o grupo hidroxilo do álcool é extraído no centro ácido e o protão por um centro básico [4, 14, 15].

No mecanismo E1cB é uma reacção de eliminação de primeira ordem com dois passos. Primeiro dá-se a formação de um carboanião, seguido da libertação de um grupo hidroxilo. O primeiro passo é mais lento e, por isso, o passo controlador da velocidade da reacção [4].

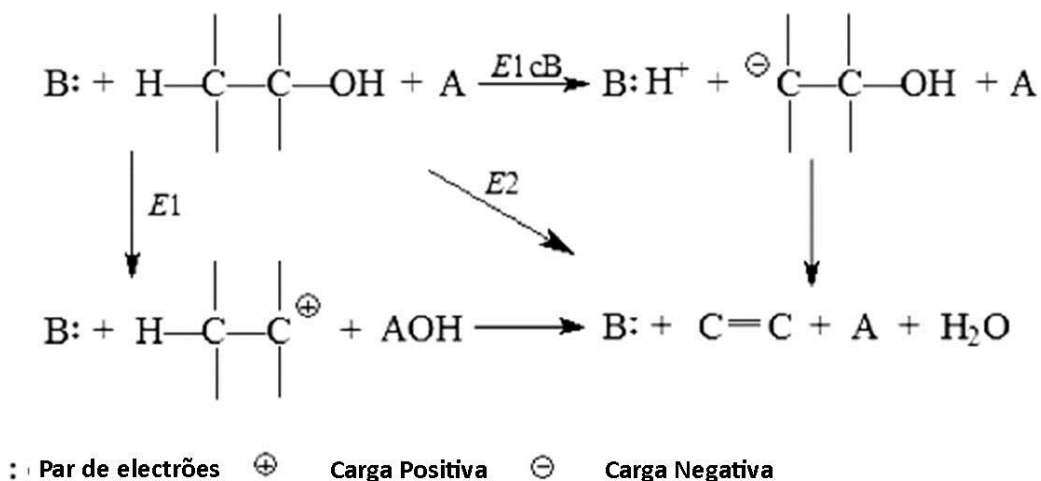


Figura 2.4: Mecanismos de eliminação. Adaptada de [4].

E1 ou E2

Os mecanismos E1 são menos favorecidos quando o álcool é primário, pois a formação de carbocatiões é menos provável [14].

2.4.1.2. Dietil éter

O dietil éter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) pode ser produzido na desidratação de etanol por mecanismo envolvendo reacções de substituição nucleófila $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$ (Figura 2.5).

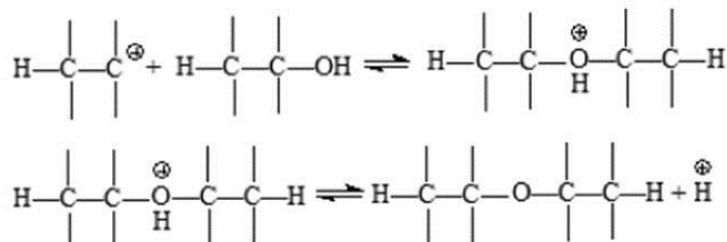
A substituição nucleófila $\text{S}_{\text{N}}1$ é dividida em dois passos. No primeiro passo ocorre a dissociação dos reagentes em carbocatiões e num grupo de saída negativamente carregado. Este é passo controlador da reacção e é o mesmo do mecanismo E1. O segundo passo consiste na associação dos carbocatiões com os nucleófilos. Esta reacção é rápida e de primeira ordem [4].

Na substituição nucleófila $\text{S}_{\text{N}}2$ um par de electrões dos electrões do nucleófilo ataca o átomo central, formando o intermediário, e perdendo o grupo de saída ao mesmo tempo. Não há formação de carbocatiões e o passo controlador é a junção dos dois passos. Esta é uma reacção de segunda ordem [4].

O oxigénio da molécula de éter tem um par de electrões não partilhado que é considerado um grupo básico fraco. Quando o éter adsorve nos centros ácidos do catalisador, forma-se um catião e a ligação de carbono e oxigénio é quebrada. Este processo é favorecido pela

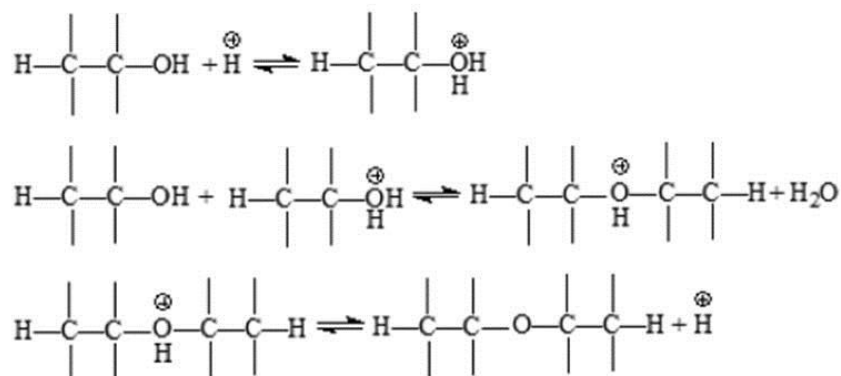
temperatura. Na quebra forma-se um carbocatião que pode originar etileno pelo mecanismo de eliminação E1 [4].

S_N1



\oplus Carga positiva

S_N2



\oplus Carga positiva

Figura 2.5: Mecanismos de substituição nucleófila. Adaptada de [4].

2.4.2. Reacção de desidrogenação

2.4.2.1. Acetaldeído

Na reacção de desidrogenação forma-se acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) e hidrogénio (H_2). Na presença de oxigénio, o hidrogénio é convertido em água. Esta reacção está associada a catalisadores com grupos básicos ou ácidos fracos [14].

A reacção de desidrogenação consiste na perda de um hidrogénio (hidrogénio α) por parte do carbono a que está ligado o grupo hidroxilo, formando-se uma dupla ligação $\text{C}=\text{O}$ [4].

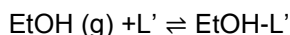
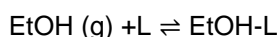
2.4.3. Mecanismo proposto para conversão catalítica de etanol

Bedia propôs um mecanismo para a conversão catalítica em carvão activado preparado a partir de caroços de azeitona e activado com ácido fosfórico, com propriedades texturais e estruturais semelhantes aos abordados nesta dissertação [14].

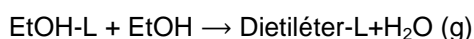
Assumi que o etileno é obtido por um mecanismo do tipo E2 e que, por isso, os grupos hidroxilo e o protão β da molécula são eliminados num único passo concertado. Assumi que a dessorção de produtos é um passo rápido e que a água, que se forma nas reacções de desidratação, pode adsorver nos centros activos diminuindo a conversão [14].

Através das equações da velocidade para os passos elementares a seguir descritos (em que L representa os centros activos), da equação de Arrhenius, da equação de Van't Hoff e um *software* que lhe permitiu utilizar um Runge-Kutta de 4ª ordem para a integração numérica combinado com um algoritmo de optimização de Levenberg-Marquardt determinou parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A energia de activação obtida para o etileno foi de 140,9 kJ/mol e para o dietil éter de 70,6 kJ/mol. A barreira energética é significativamente superior que o etileno relativamente ao dietil éter [14].

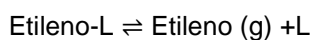
Adsorção de etanol:



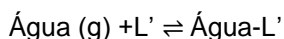
Reacção de superfície:



Dessorção dos produtos



Adsorção de água:



2.4.4. Catalisadores estudados

O ácido fosfórico e catalisadores impregnados com ácido fosfórico foram os primeiros catalisadores a serem utilizados industrialmente para a desidratação de etanol a etileno. Apesar de produzirem etileno com elevada pureza, o seu principal problema é a desactivação por deposição de coque nos centros activos e a sua difícil regeneração [4].

Actualmente os catalisadores de alumina e zeólitos dopados com diferentes substâncias são os mais estudados. As aluminas são conhecidas por terem elevadas conversões de etanol e selectividades para o etileno, embora necessitem por vezes de temperaturas elevadas e baixas velocidades espaciais. Um dos grandes problemas da alumina é a desaluminação da superfície, devido à presença de água, desactivando o catalisador [4].

Comparativamente às aluminas, os zeólitos necessitam de menores temperaturas para a mesma conversão e permitem a utilização de etanol hidratado. No entanto, os processos de produção e de regeneração destes catalisadores são complexos e de elevados custos [4].

Relativamente às condições operatórias, o reactor mais utilizado é um reactor de leito fixo e as temperaturas de reacção variam entre os 200°C e os 400°C existindo sempre um compromisso entre conversão de etanol e selectividade para o etileno [4].

2.5. Técnicas de caracterização

2.5.1. Isotérmica de adsorção

As isotérmicas de adsorção permitem determinar os parâmetros texturais como a área específica e o volume total de poros, dos catalisadores sólidos. Estes parâmetros são essenciais para compreender o comportamento do catalisador em reacção [8].

A técnica consiste na adsorção de física de um gás num sólido (adsorvente), previamente desgaseificado, a temperatura constante (temperatura de ebulição do gás). A isotérmica de adsorção consiste num gráfico de quantidade de gás (ou vapor) adsorvido em função da pressão parcial. A representação da isotérmica permite retirar conclusões quanto à textura porosa do catalisador, pois cada sólido retém o gás dependendo do tipo de porosidade que apresenta [8].

Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller propuseram uma classificação de isotérmicas de adsorção em 5 tipos. Mais tarde, em 1985 essa classificação passou a incluir um sexto tipo de isotérmica (Figura 2.6) [8].

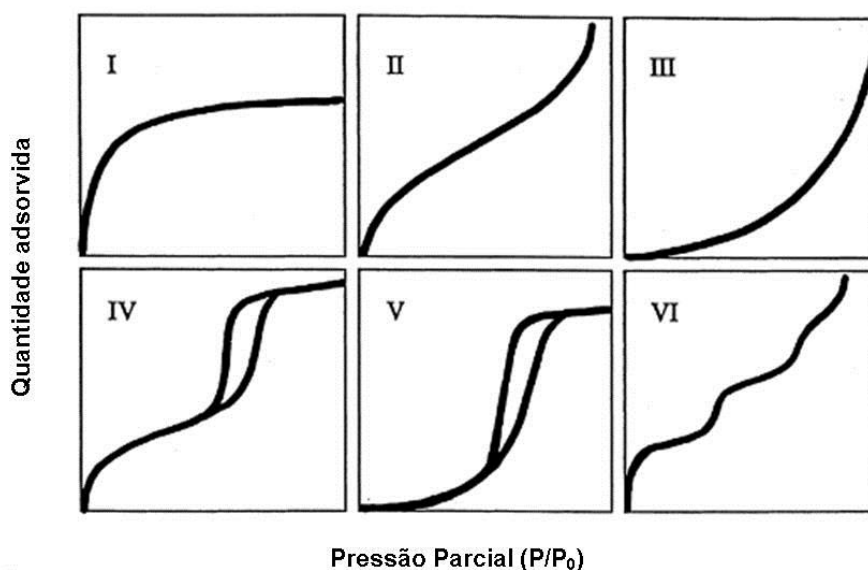


Figura 2.6: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptada de [16].

- **Isotérmica do tipo I:** a isotérmica apresenta um patamar que começa a ser definido a partir de pressões relativas baixas. É característica de materiais essencialmente microporosos. O patamar corresponde ao enchimento completo de microporos e, portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Este tipo de isotérmicas está também associada ao fenómeno de adsorção química,

onde o valor limite corresponde à adsorção de uma monocamada nos centros activos [8].

- **Isotérmica do tipo II e III:** são isotérmicas características de adsorção em multicamada. Estão associadas a materiais não porosos (a adsorção dá-se apenas na superfície geométrica do sólido), macroporos (em que a condensação capilar ocorre próxima da unidade não sendo detectável experimentalmente) e mesoporos do tipo fenda, entre placas paralelas, (em que a condensação só pode acontecer próximo da pressão de saturação). O patamar da isotérmica do tipo II, a pressões relativas baixas, corresponde ao enchimento da primeira camada e à presença de microporos [8].
- **Isotérmicas do tipo IV e V:** apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicando a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Para este tipo de isotérmicas pode utilizar-se a regra de Gurvitsch (2.2) para estimar o volume de poros. Estas isotérmicas são características de materiais mesoporos cilíndricos, cónicos e em forma de tinteiro (poros em que a condensação capilar pode ocorrer a pressões inferiores à unidade). O patamar no tipo IV está associado à condensação capilar [8].

$$V_p = n_{sat}^a V_M^l \quad (2.2)$$

Em que:

V_p : volume de poros

n_{sat}^a : quantidade máxima adsorvida, lida no patamar ($P/P_0=0,95$)

V_M^l : volume molar do adsorvido no estado líquido (para azoto $34,7 \text{ cm}^3/\text{g}$)

- **Isotérmica do tipo VI:** também conhecida por isotérmica em degraus, ocorre em superfícies uniformes não porosas. Cada degrau (ou patamar) corresponde à adsorção de uma camada. A altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida [8].

As isotérmicas do tipo III e V não são comuns e são características de interacções gás-sólido fracas [8].

A histerese, ilustrada no tipo IV e V na Figura 2.6, está associada a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido dos poros. Este fenómeno de histerese deve-se ao facto de que as isotérmicas de adsorção e dessorção de gás não coincidam. O tipo de histerese também permite retirar conclusões relativamente à geometria dos poros do catalisador (Figura 2.7).

- **Histereses tipo H1:** caracterizada por 2 ramos da isotérmica quase paralelos. Estes serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho de mesoporos. O tipo de mesoporos que se adequa é o de cilindros de abertos nas duas extremidades. Este tipo de histerese está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas de forma regular [8].
- **Histereses tipo H2:** o ramo de dessorção é praticamente vertical. Este tipo de histereses é típico de poros com um gargalo estreito e corpo largo, isto é, poros em forma de tinteiro [8].
- **Histereses tipo H3:** apresenta 2 ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $P/P_0=1$. É característica de agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda [8].
- **Histereses tipo H4:** apresenta 2 ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores de abcissa. É frequente em poros estreitos em fenda [8].

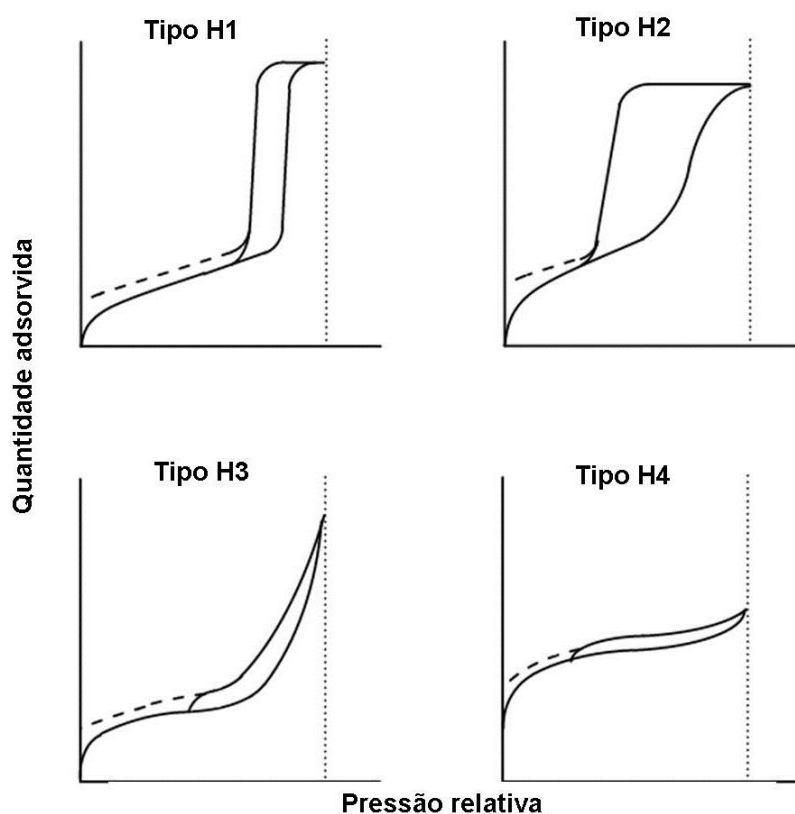


Figura 2.7: Tipos de histereses. Adaptada de [17].

O azoto e o dióxido de carbono são os gases mais utilizados para esta técnica, mas podem ser utilizados outros gases como árgon, kriptón ou benzeno. A escolha do gás para a adsorção deve corresponder às necessidades específicas de cada sólido.

A adsorção de azoto, a 77K, permite obter valores num intervalo bastante alargado de pressões relativas, desde 10^{-8} a 1, e identificar a presença de micro, meso e macroporos. Contudo, o azoto não abrange os intervalos de pressões relativas muito baixas, 10^{-3} a 10^{-8} , zona da adsorção dos ultramicroporos ($< 0,7$ nm) [18].

A adsorção de dióxido de carbono, a 273K, é a mais indicada para sólidos com ultramicroporos, uma vez que a temperatura do processo é mais elevada e a molécula de dióxido de carbono consegue penetrar nos poros mais estreitos, evitando as limitações difusionais a que está sujeita a molécula de azoto, a 77K [18].

Para a caracterização de carvões activados devem ser utilizadas as isotérmicas de azoto e dióxido de carbono, visto que existem carvões com uma grande heterogeneidade de poros.

Os métodos utilizados para determinar os parâmetros texturais encontram-se descritos nos capítulos 2.5.1.1 a 2.5.1.3.

2.5.1.1. Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Um dos métodos para descrever quantitativamente as isotérmicas do tipo II é o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Este método pressupõe:

- Que existe um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, mas inclui a possibilidade adsorção em multicamadas;
- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à de dessorção;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- Quando $P=P_0$, o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

A equação de BET (2.3) pode ser definida relativamente à capacidade da monocamada n_m^a ou ao volume da monocamada V_m . Verifica-se que a equação de BET descreve adequadamente as isotérmicas experimentais entre $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,3$. Este intervalo pode ser menor, pois interessa os valores resultantes do ajuste linear para o cálculo a área específica, A_{BET} [8].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{P}{P_0} \Leftrightarrow \frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Em que:

$\frac{P}{P_0}$: pressão relativa

n_m^a : capacidade da monocamada

n^a : quantidade de gás adsorvida

V_m : volume da monocamada

V_{ads} : volume de gás adsorvido

c : constante de BET

Após determinar o volume ou capacidade da monocamada através do ajuste linear, a área de BET (A_{BET}) é dada por:

$$A_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (2.4)$$

Em que:

n_m^a : capacidade da monocamada

N_A : número de avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m : área ocupada por uma molécula do adsorvido (16,2 Å para o azoto)

A utilização deste método pode ser alargada à isotérmica do tipo IV, uma vez que no intervalo de restrição da equação de BET não ocorrerá condensação capilar. Para os sólidos microporos, as áreas de BET servem apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material, pois a área específica não têm significado físico [8].

2.5.1.2. Método baseado numa isotérmica padrão

Como isotérmica padrão escolheu-se a variável t . O método de t consiste em comparar a isotérmica de experimental com uma isotérmica do padrão, de um material não poroso. A isotérmica padrão deve ser seleccionada, de acordo com as propriedades químicas da superfície.

A curva- t traduz-se pela quantidade (ou volume) adsorvida em função de t . t corresponde à espessura da multicamada de gás, no material não poroso, e é geralmente calculada pela expressão de *Harkins & Jura* (2.5) e *Halsey* (2.6).

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (2.5)$$

$$t = 3,54 \left[\frac{-5}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,3} \quad (2.6)$$

Para estes catalisadores optou-se pelo cálculo de t pela equação de *Harkins & Jura*.

Se a isotérmica padrão for idêntica à isotérmica experimental, isto é, se no material em estudo apenas ocorre adsorção em multicamadas, a curva t é uma linha recta que passa pela origem. O declive dessa recta é, então, proporcional à área da superfície do material e a área calculada (A_{ext}) será igual à área de BET.

$$A_{ext} = m\sigma N_A a_m \quad (2.7)$$

Em que:

m : declive da curva t

σ : espessura da monocamada (0,354 nm para o N_2 , a 77K)

N_A : número de avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m : área ocupada por uma molécula do adsorvido (16,2 Å para o azoto)

A condensação capilar provoca desvios a elevadas pressões relativas. A curva t, nestes casos, apresenta uma zona linear a baixas pressões (adsorção física), seguida de uma curvatura característica da condensação capilar nos mesoporos.

Se o material apresentar microporos o desvio ocorrerá a pressões relativas baixas e a zona linear aparece a pressões relativas elevadas. Neste caso, a área calculada não será igual à área de BET e é chamada de área externa (A_{ext}). A diferença entre a área de BET e a área externa corresponde à área de microporos (A_{micro}).

O volume de microporos (V_{micro}) é calculado a partir da ordenada na origem do ajuste linear.

$$V_{micro} = bV_M^l \quad (2.8)$$

Em que:

b : ordenada na origem de um gráfico de quantidade adsorvida em função de t.

V_M^l : volume molar do adsorvido no estado líquido.

2.5.1.3. Método de Dubinin-Radushkevich

A equação de Dubinin-Radushkevich (2.9) é uma das expressões mais utilizadas para descrever a adsorção física em sólidos microporosos, especialmente materiais carbonosos. Esta equação tem uma base empírica e assume que o potencial de adsorção varia com a temperatura. Só deve ser aplicada para intervalos de pressão relativa significativamente baixas [19, 20].

$$\log W^{ads} = \log W_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.9)$$

Em que:

W^{ads} : volume ocupado pela fase adsorvida

W_0 : volume de microporos (referido no capítulo 4.2 como $V_{DR}^{N_2}$ e $V_{DR}^{CO_2}$, para o azoto e dióxido de carbono, respectivamente)

B : constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente ($B=5,304 (R/E_0)^2$, com R a ser a constante dos gases ideais e E_0 a energia característica do sólido)

T : temperatura do ensaio de adsorção

β : coeficiente de afinidade (0,33 para o azoto; 0,35 para o dióxido de carbono)

A partir do ajuste linear da equação de DR é possível determinar o volume de microporos e a existência de ultramicroporos, na isotérmica de azoto e dióxido de carbono, respectivamente. A comparação dos valores obtidos para as duas isotérmicas também permite retirar as seguintes conclusões:

- $V_{DR}^{CO_2} > V_{DR}^{N_2}$: indica a presença de ultramicroporos na estrutura do material estudado. O dióxido de carbono permite o estudo num intervalo de pressões relativas mais baixas, pelo que o volume calculado é superior.
- $V_{DR}^{CO_2} \cong V_{DR}^{N_2}$: significa que não existem limitações difusionais para a molécula de azoto, a 77K, pelo que o material não apresenta ultramicroporos.
- $V_{DR}^{CO_2} < V_{DR}^{N_2}$: ocorre quando a curva característica para a isotérmica de azoto e dióxido de carbono não coincidem. Pode acontecer devido a falta de pontos a baixas pressões relativas para o azoto, pelo que o ajuste linear não é correcto e é frequente quando o sólido tem uma porosidade muito heterogénea, nomeadamente de microporos [20]. Neste caso, é possível aplicar uma equação de DR modificada, denominada por equação de Dubinin-Astakhov (DA).

Equação de Dubinin-Astakhov (DA)

A equação de Dubinin-Astakhov (2.10) consiste numa adaptação da equação de DR. O expoente N varia com a heterogeneidade de microporos do sólido e pode ser um número não inteiro. Os zeólitos, em geral, apresentam N de 3 e os carvões activados próximo de 2 [20].

$$\log W^{ads} = \log W_o - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^N \log^N \left(\frac{P}{P_0} \right) \text{ em que } N = \frac{[2,30 \log(W_o/W)]}{\log(RTP_0/\beta E_0 P)} \quad (2.10)$$

2.5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X, ou apenas XPS, é uma poderosa ferramenta de análise da química superficial de catalisadores sólidos.

A superfície a ser analisada é irradiada com fotões de raios X. Quando a energia de um fotão $h\nu$ interage com um electrão de um nível de energia de ligação E_B , a energia dos fotões é completamente transferida para um electrão, resultando na emissão de um fotoelectrão com uma energia cinética E_{cin} (2.11) [21].

$$E_{cin} = h\nu - E_B - e\phi \quad (2.11)$$

Em que h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação e ϕ é a função de trabalho do equipamento de XPS, que é constante e desprezável. A fonte de raios X, $h\nu$, deverá ser maior que E_B . Consiste numa radiação não monocromática, normalmente, de ânodo de Mg (K α) ou Al (K α), de 1253,6 eV e 1486,6 eV, respectivamente. [21]

Cada elemento tem uma energia de ligação E_B característica, pelo que esta técnica permite realizar uma análise elementar da superfície. A profundidade de análise depende do material e varia entre 10 a 15 nm. Os únicos elementos impossíveis de analisar são o hidrogénio e o hélio, pois as energias de ligação E_B são muito baixas [21, 22].

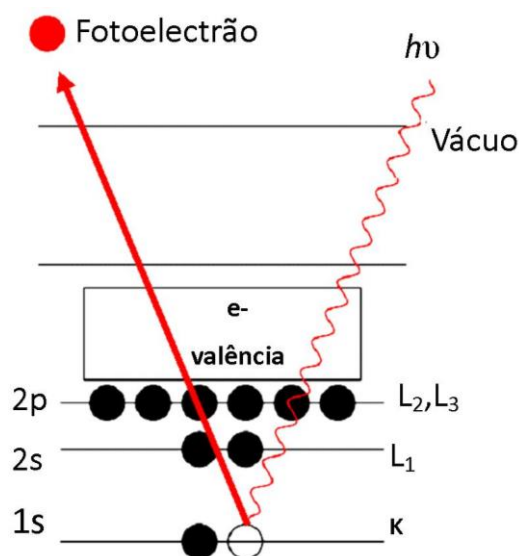


Figura 2.8: Esquema descritivo do processo de XPS, com emissão de um fotoelectrão da orbital 1s. Adaptada de [23].

No XPS, a energia do fotão $h\nu$ interage, preferencialmente, com os electrões dos níveis internos do elemento (Figura 2.8). A saída deste tipo de electrões deixa um “vazio” num dos níveis. Um dos electrões dos níveis mais exteriores ocupa esse “vazio” (um electrão da camada L₂ na Figura 2.8, por exemplo), resultando numa transição electrónica. A energia deste

processo pode ser dissipada pela emissão de um fotoelectrão característico ou, por vezes, pela perda de um electrão do nível mais periférico. Quando se emite um electrão e não um fotoelectrão, este processo é conhecido por emissão de um electrão Auger (AES). O XPS e AES são processos que competem entre si e o AES é energeticamente favorecido, pois no XPS os electrões são de níveis mais internos. Assim, nos espectros de XPS também são visíveis os espectros de AES. De qualquer forma, esta técnica não foi considerada nesta dissertação. Apenas se analisaram as energias de ligação correspondentes ao espectro de XPS [21].

No espectro de XPS (Figura 2.9), a energia de ligação é representada, geralmente, em ordem inversa de grandeza. A utilização de um *software* adequado permite eliminar os electrões satélite (interferência provocada por outros electrões quando interagem com a radiação) e identificar os picos presentes no espectro. Cada pico corresponde a um elemento químico e uma orbital, por exemplo C1s. C corresponde a carbono e 1s à orbital do fotoelectrão. A partir da área do pico é possível determinar a percentagem atómica e mássica do elemento químico na superfície do sólido [24].

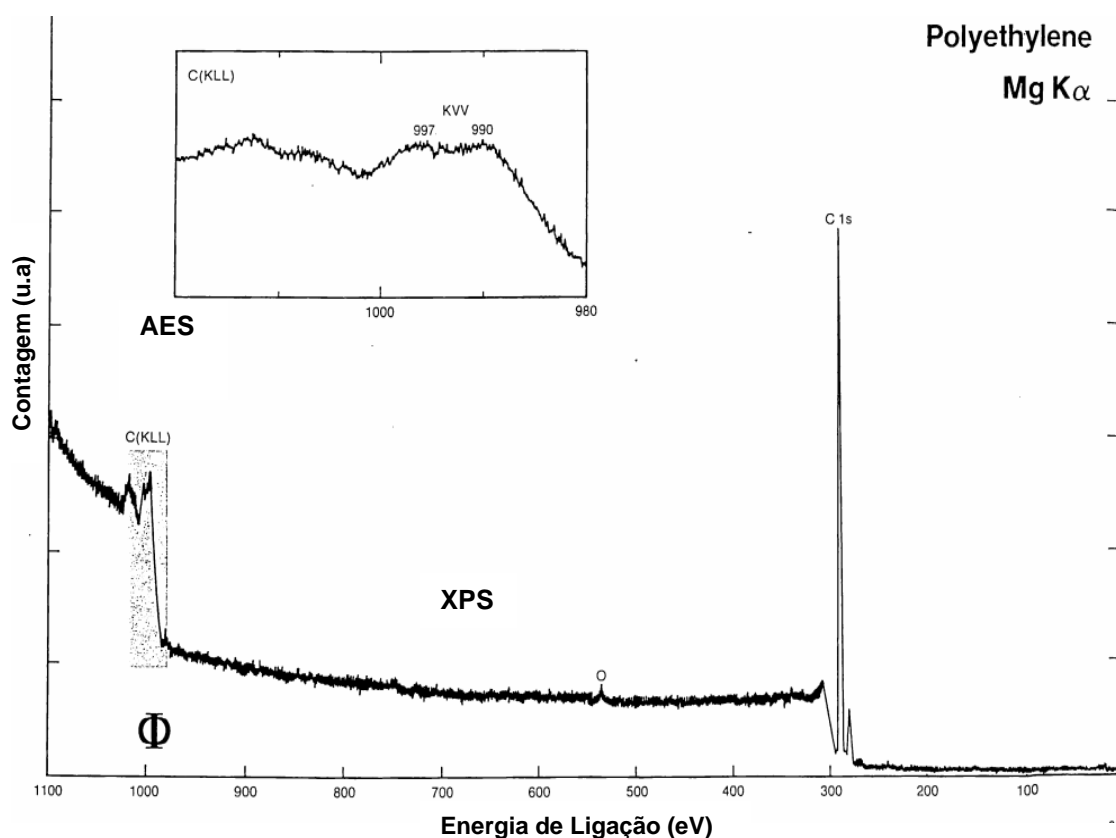


Figura 2.9: Exemplo de um espectro de XPS para o polietileno. Adaptada de [24].

Para uma análise mais completa, nomeadamente dos grupos superficiais, cada pico deve ser isolado e normalizado relativamente à sua percentagem atómica. Quando ampliado o pico pode ser desconvolucionado em curvas (do tipo gaussiana), características de grupos na

superfície. Regra geral cada pico surge como um duplete. Apenas os elementos com fotoelectrões na orbital 1s não surgem como dupletos.

Atendendo à análise elementar de caroços de azeitona é expectável que estes carvões apresentem carbono, oxigénio, vestígios de azoto e enxofre, na superfície. Uma vez que estes catalisadores foram activados com ácido fosfórico, também será possível encontrar fósforo ligado, sobretudo, a carbono e a oxigénio. As energias de ligação mais importantes para analisar os espectros de XPS destes catalisadores encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Energias de ligação de grupos de carbono, oxigénio, fósforo, azoto e enxofre [22, 25].

Elemento Químico	Energia de ligação (eV)	Grupos
C (1s)	284,5 ± 0,2	C (grafítico)
	285,5 ± 0,5	R-OH C-O-C C-O-P
	287,2 ± 1,0	C=O
	289,4 ± 0,8	COOH –C(O)-O-C
	291,6 ± 0,5	Transições π-π*
O (1s)	530,9 ± 0,5	=O, C=O, COOH e grupos com fósforo
	532,9 ± 0,5	-O-
P (2p)	129,6 ± 0,0	P (fósforo elementar)
	136,0 ± 0,0	P ₂ O ₅
	134,2 ± 0,2	C-O-PO ₃ / (C-O) ₃ PO
	133,1 ± 0,2	C-PO ₃ / C ₂ PO ₂
	132,0 ± 0,2	C ₃ PO
	131,0 ± 0,2	C ₃ P
N (1s)	400,0 ± 1,0	(C ₆ H ₅) ₂ P((CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂)
S (2p)	163,8 ± 0,2	S (enxofre elementar)

2.5.3. Dessorção a temperatura programada de CO-CO₂

A dessorção a temperatura programada de monóxido e dióxido de carbono (DTP-CO-CO₂) permite estudar os grupos de carbono e oxigénio presentes na superfície dos catalisadores. [26].

Esta técnica só é válida para materiais à base de carbono, como os carvões activados, uma vez que se trata do aquecimento da amostra, até temperaturas próximas de 1000°C, que provoca a decomposição dos grupos de carbono e oxigénio superficiais, em monóxido e dióxido de carbono. O aquecimento é realizado em atmosfera inerte. A temperatura de decomposição dos grupos, em CO e/ou CO₂ permite avaliar a natureza dos grupos funcionais [26].

A textura do catalisador, a velocidade de aquecimento e o próprio equipamento da DTP influenciam a temperatura de dessorção de CO e CO₂ e, normalmente, um determinado grupo funcional é identificado num intervalo de temperaturas. Podem existir vários grupos associados à mesma temperatura. O tipo de espécie dessorvida possibilita a identificação da natureza do grupo funcional e o tipo de carácter ácido associado. As curvas de dessorção de CO e CO₂ podem ser desconvolucionadas, atendendo à informação da Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Grupos funcionais e respectivo produto e temperatura de decomposição para a DTP-CO-CO₂ [26, 27].

Grupo Funcional	Produtos de Decomposição	Temperatura (°C)
Ácido carboxílico	CO ₂	100 a 200
Lactona	CO ₂	200 a 400
Fenol	CO	600 a 700
Carbonilo	CO	700 a 980
Anidrido carboxílico	CO+CO ₂	350 a 627
Quinona	CO	700 a 980
C _x O _y P _z	CO	700 a 900
O=C-O-PO ₃	CO ₂	800 a 900

Os ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos decompõem-se em dióxido de carbono e são grupos de carácter mais ácido, comparativamente a carbonilo, fenol, e quinona [26]. Quando presentes na superfície, os grupos C_xO_yP_z originam um pico de monóxido de carbono dessorvido a temperaturas bastantes elevadas, sugerindo que são grupos de elevada estabilidade térmica. O carácter ácido destes grupos será discutido a partir dos resultados obtidos para as várias técnicas de caracterização aplicadas a estes catalisadores.

2.5.4. Dessorção a temperatura programada de NH_3

A dessorção a temperatura programada de amoníaco (DTP- NH_3) permite analisar quantitativamente a distribuição de centros ácidos. Consiste na adsorção de uma molécula sonda, o amoníaco, seguida da sua dessorção pelo aumento da temperatura [8].

Como molécula sonda podem ser utilizadas várias bases, mas o amoníaco é especialmente utilizado, pois permite a construção de uma boa escala de acidez. É uma molécula pequena e, por isso, as limitações difusionais são menores, permitindo ao amoníaco atingir todos os centros protónicos; sendo uma base forte fica adsorvida mesmo nos centros ácidos mais fracos [8].

A amostra de catalisador deve ser exposta a um excesso de amoníaco, por forma a garantir que toda a superfície do catalisador tenha uma molécula de amoníaco adsorvida em cada centro activo. A adsorção da molécula é realizada, normalmente entre 120°C e 150°C (para evitar a adsorção de água) [8].

A dessorção do amoníaco é conseguida pelo aumento constante da temperatura. Quanto maior for a temperatura a que ocorre a dessorção de amoníaco, maior é a força ácida dos centros ácidos. A área da curva DTP- NH_3 é proporcional à quantidade de centros ácidos.

Esta técnica de caracterização não permite diferenciar os centros ácidos de Lewis dos centros ácidos de Brønsted. A identificação dos tipos de centros ácidos só é possível pela análise da dessorção de uma base por espectroscopia de infravermelhos. Esta técnica permite diferenciar os centros de Bronsted dos centros de Lewis, bem como a sua força e a sua importância relativa [8].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritas as características dos materiais e equipamentos utilizados e procedimento experimental para a preparação e caracterização dos catalisadores estudados nesta dissertação.

3.1. Materiais e equipamentos

3.1.1. Preparação dos catalisadores

As tabelas 3.1 a 3.6 mostram os materiais necessários para a etapa de preparação.

Tabela 3.1: Características do agente activante e do precursor.

	Estado Físico	Características	Função
Solução de Ácido Fosfórico	Líquido	CAS 7664-38-2 <i>Orto-phosphoric acid 85% PRS-CODEX Panreac</i> ($\rho=1,685$ g/mol)	Agente Activante
Caroços de Azeitona	Sólido	Previamente moídos ($d \leq 3$ mm) e secos na estufa a 60°C.	Precursor

Tabela 3.2: Características dos gases de activação.

	Estado Físico	Características	Função
Azoto	Gás	CAS 7727-37-9 <i>AlphaGaz N₂ 99,999% Air Liquide</i> H ₂ O (≤ 3 ppm); O ₂ (≤ 2 ppm); CnHm ($\leq 0,5$ ppm) 200 bar	Proporcionar uma atmosfera inerte
Ar atmosférico (compressor)	Gás	Assumiu-se que a percentagem de oxigénio seria semelhante às especificações de uma garrafa de ar sintético. O ₂ (20% \pm 1%); N ₂ (restante)	Proporcionar uma atmosfera oxidante

Tabela 3.3: Características da água de lavagem.

	Estado Físico	Origem	pH	Função
Água destilada	Líquido	Unidade de desmineralização	5,90 – 6,03 Sempre comprovado no início da lavagem	Remover o ácido fosfórico e outros compostos retidos nos poros, após a activação.

Tabela 3.4: Características do forno de activação.

	Marca	Modelo	Número de Série	Temperatura Máxima (°C)	Potência (W)	Material
Forno Tubular	<i>Carbolite</i>	<i>CTF 12/75/700</i>	20-600164	1200	3 000	Forno cerâmico (“ <i>worktube</i> ”: de aço).

Tabela 3.5: Características da estufa de secagem.

	Tipo	Marca	Modelo	Número de Série	Temperatura Máxima (°C)	Potência (W)
Estufa	<i>“dry glass”</i>	<i>JPSelecta</i>	2001244	0501082	200	1 200

Tabela 3.6: Outros materiais e equipamentos.

	Função
Cadinho de alumina	Recipiente resistente à temperatura onde é feita a impregnação e a activação.
Caudalímetro (<i>“soap bubble flowmeter”</i>)	Medir o caudal de gás à saída do forno.
Bico de Bunsen	Queimar os gases e alcatrões formados durante a activação.
Termopar	Controlar a temperatura da amostra durante a activação.
Medidor de pH	Controlar o pH da água de lavagem.
Material corrente de laboratório	

3.1.2. Caracterização de catalisadores

Nas tabelas 3.7 e 3.8 encontram-se identificados os equipamentos e o local de realização das isotérmicas de adsorção e espectroscopia de fotoelectrónica de raios X. As tabelas 3.9 a 3.13 descrevem o equipamento necessário para as dessorções a temperatura programada de CO-CO₂ e NH₃.

Tabela 3.7: Características do equipamento para as isotérmicas de adsorção.

	Marca	Modelo	Software	Local de análise
Sistema ASAP 2020	Micromeritics	ASAP 2020	ASAP 2020	Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (Scai), Universidad de Málaga

Tabela 3.8: Características do equipamento de espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS).

	Marca	Modelo	Analizador	Fonte de raios X	Software	Local da análise
Sistema ESCA	Physical Electronics (PHI)	ESCA 5701	PHI 10-360 Precision energy analyser	Ânodos de Mg PHI 04-548	Multipak	Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (Scai), Universidad de Málaga

Tabela 3.9: Características do analisador de gás para a DTP de CO-CO₂.

	Marca	Modelo	Características	Gás de arraste
Analisador de gás	Siemens	Non-dispersive infra-red analyzer Ultramat 22	2 Componentes: CO/CO ₂	Azoto

Tabela 3.10: Características do espectrofotómetro utilizado para a DTP de NH₃.

	Marca	Modelo	Software
Espectrofotómetro de Massa	Pfeiffer Vacuum	OmniStar Prisma TM	Quad Star

Tabela 3.11: Características do reactor para a dessorção de CO-CO₂ e NH₃.

	Características	Material	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Comprimento (cm)	Massa (g)
Reactor	Reactor de leito fixo	Quartzo	4	6	37,5	15,24

Tabela 3.12: Características do forno tubular.

	Material	Diâmetro interno (cm)	Diâmetro externo (cm)	Comprimento (cm)	Controlador
Forno tubular	Cerâmica	6	25	25	<i>Siemens</i>

Tabela 3.13: Outros materiais e equipamentos para as DTP.

	Função
Rotâmetro	Verificar caudal de gás à saída.
Termopar	Controlar a temperatura da amostra durante o processo.
Lã de vidro	Suportar a amostra.
Cabo térmico	Evitar que compostos condensem na linha.
Material corrente de laboratório	

3.1.3. Conversão catalítica

As tabelas 3.14 a 3.22 descrevem o material e equipamento para reproduzir as experiências realizadas neste trabalho. As características do reagente encontram-se na tabela 3.14.

Tabela 3.14: Características do etanol utilizado como reagente.

	Estado Físico	Características	Função
Etanol	Líquido	CAS 64-17-5 <i>Ethanol Absolute PRS 99,5% Panreac</i>	Reagente

Tabela 3.15: Características dos gases de reacção de etanol.

	Características	Função
Hélio	CAS 7440-59-7 <i>AlphaGaz He-1 99,999% Air Liquide</i> H ₂ O (≤ 3 ppm); O ₂ (≤ 2 ppm); CnHm ($\leq 0,5$ ppm) 200 bar	Arrastar a corrente de etanol e proporcionar uma atmosfera inerte.
Ar Sintético	O ₂ – CAS 7782-44-7 N ₂ - CAS 7727-37-9 <i>AlphaGaz 99,999% Air Liquide</i> O ₂ (20%); N ₂ (restante); H ₂ O (≤ 3 ppm); CO (≤ 1 ppm); CO ₂ (≤ 1 ppm); CnHm ($\leq 0,1$ ppm) 200 bar	Arrastar a corrente de etanol e proporcionar uma atmosfera oxidante.

Tabela 3.16: Características dos compostos calibrados.

	Estado Físico	CAS	Características
Etanol	Líquido	64-17-5	<i>Ethanol Absolute PRS 99,5% Panreac</i>
Etileno	Gás	74-85-1	<i>Linde Cylinder 2,04% Ethylene</i> 97,96% He (%partes por mol); P=150 bar
Dietil éter/ Éter etílico	Líquido	60-29-7	<i>Diethyl ether 99,8% Sigma Aldrich</i>
Acetaldeído	Líquido (Temperatura de ebulição: 21°C)	75-07-0	<i>Acetaldehyde, Acetaldehyd $\geq 99,0\%$ purum (GC) Fluka</i>
Dióxido de Carbono	Gás	124-38-9	<i>Praxair Cylinder (MIX: CO; CO₂)</i> CO (18%), CO ₂ (59,80%), He (22,2%) P=67 bar

	Estado Físico	CAS	Características
Monóxido de Carbono	Gás	630-08-0	<i>Praxair Cylinder (MIX: CO; CO₂)</i> CO (18%), CO ₂ (59,80%), He (22,2%) P=67 bar
Metano	Gás	74-82-8	<i>Air Liquide Cylinder (MIX: H₂; CH₄; C₂H₆; C₃H₈; He)</i> H ₂ (1,02%), CH ₄ (2,01%), C ₂ H ₆ (1,97%), C ₃ H ₈ (2,01%); He (92,99%) P=160 bar
Etano	Gás	74-84-0	<i>Air Liquide Cylinder (MIX: H₂; CH₄; C₂H₆; C₃H₈; He)</i> H ₂ (1,02%), CH ₄ (2,01%), C ₂ H ₆ (1,97%), C ₃ H ₈ (2,01%); He (92,99%) P=160 bar
Ácido Acético	Líquido	64-19-7	<i>Acetic Acid PA 96%</i> <i>Panreac</i>
Água destilada	Líquido	-	Unidade de desmineralização 5,90 – 6,03

Tabela 3.17: Características do cromatógrafo com detector de condutividade térmica (TCD).

	Marca	Modelo	Gás portador	Software	Número de colunas
Cromatógrafo de Gases	<i>Agilent Technologies</i>	<i>490 Micro GC</i>	Hélio	<i>EZ Chrom SI</i>	4

Tabela 3.18: Características das colunas.

	Nome		Características	Temperatura máxima (°C)
Coluna 1	<i>Channel 1</i>	<i>494011360 Molsieve 10 m, RTS Backflush Heated</i>	Indicada para gases leves como o CO e o CH ₄	180
Coluna 2	<i>Channel 2</i>	<i>494001430 PPQ 10 m, Backflush Heated</i>	Indicada para hidrocarbonetos C1-C6, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S e solventes voláteis	180
Coluna 3	<i>Channel 3</i>	<i>490040 Al2O3/KCL 10 m, Backflush Heated</i>	Hidrocarbonetos saturados e insaturados C1-C5	180
Coluna 4	<i>Channel 4</i>	<i>490020 CP-Sil-Wax-52CB 10 m, Heated</i>	Solventes polares com pontos de ebulição elevados	180

Tabela 3.19: Características do reactor.

	Características	Material	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Comprimento (cm)	Massa
Reactor	Reactor de leito fixo	Quartzo	4	6	37,5	15,24 g

Tabela 3.20: Características do espectrofotómetro.

	Marca	Modelo	Software
Espectrofotómetro de Massa	<i>Pfeiffer Vacuum</i>	<i>OmniStar Prisma™</i>	<i>Quad Star</i>

Tabela 3.21: Características do forno tubular.

	Material	Diâmetro interno (cm)	Diâmetro externo (cm)	Comprimento (cm)	Controlador
Forno tubular	Cerâmica	6	25	25	<i>Siemens</i>

Tabela 3.22: Outros materiais e equipamentos para a etapa de conversão catalítica.

	Função
Seringa (<i>BD Plastipak®</i>)	Injectar etanol na linha. A seringa tem de ser adequada à bomba perfusora.
Bomba perfusora (<i>Cole-Palmer® 74900-00,-05</i>)	Injectar continuamente etanol na linha.
Caudalímetro (<i>Agilent Technologies</i>)	Controlar o caudal de gás à saída.
Cabo térmico ou manta térmica	Evitar que compostos condensem na linha.
Termopar	Verificar a temperatura da amostra durante a reacção.
Lã de vidro	Suportar a amostra.
Material corrente de laboratório	

A Figura 3.1 e a Figura 3.2 mostram o forno de activação e o conjunto amovível do forno, respectivamente.



Figura 3.1: Forno de activação.

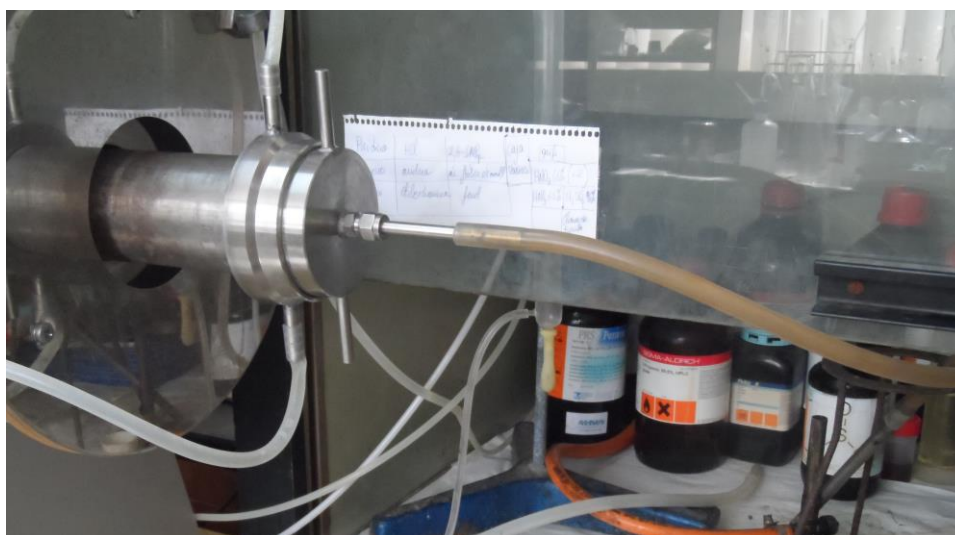


Figura 3.2: Conjunto amovível do forno.

Na Figura 3.3 encontra-se a instalação para a dessorção a temperatura programada de CO-CO_2 . O forno tubular corresponde a A e o rotâmetro a B.

A Figura 3.4 descreve a montagem do forno tubular e do reactor na instalação para os testes catalíticos e dessorção a temperatura programada de NH_3 . C assinala o bypass. A Figura 3.5 apresenta a visão geral da instalação. D é a entrada de etanol no sistema, E a

entrada do gás de reacção ou amoníaco, F a entrada do termopar. A Figura 3.6 mostra a seringa e a bomba perfusora para a injeção de etanol.

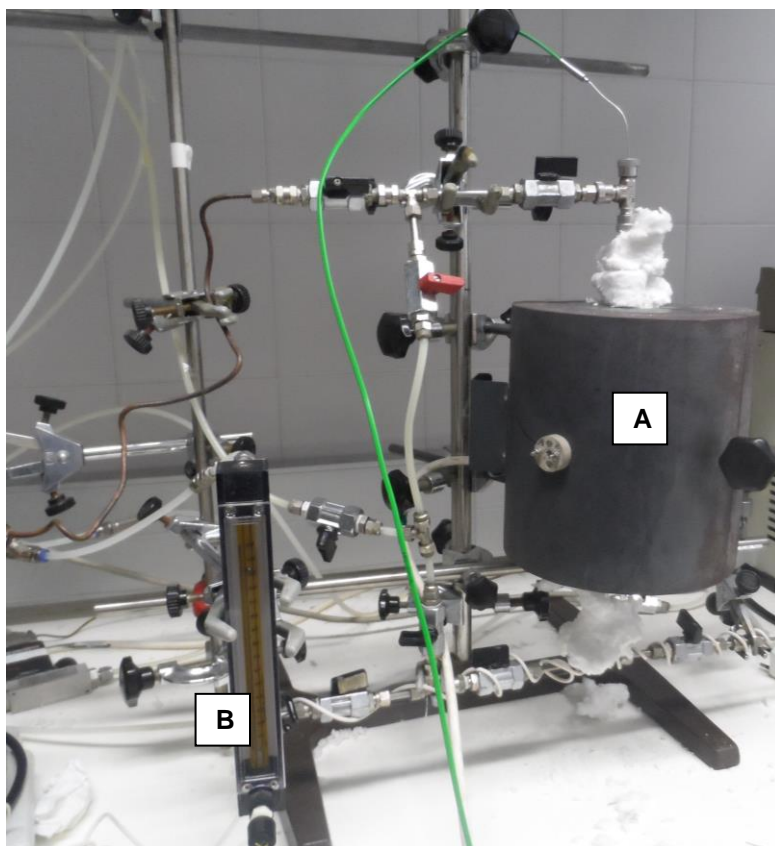


Figura 3.3: Instalação para os ensaios de DTP-CO-CO₂.

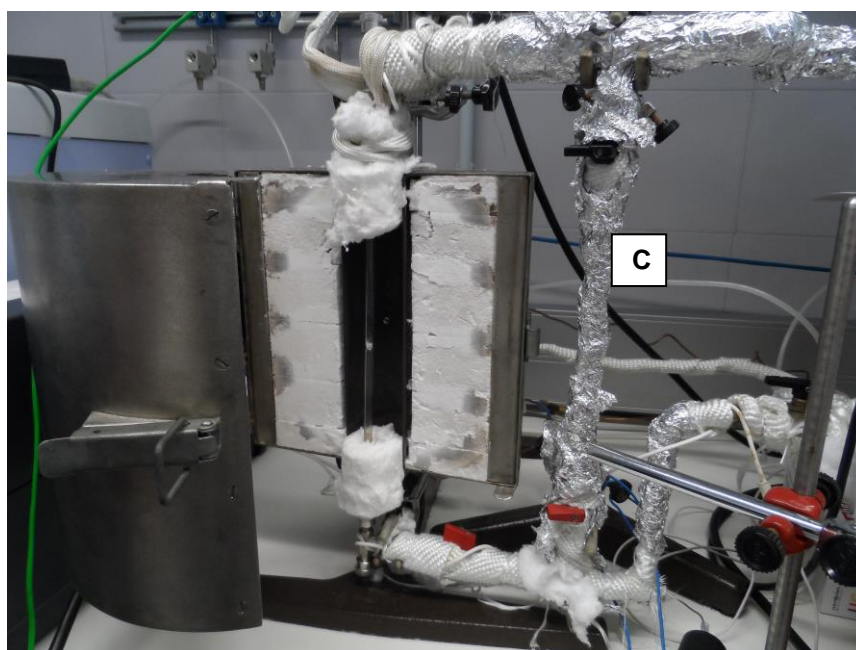


Figura 3.4: Instalação para os testes catalíticos e para a DTP-NH₃.

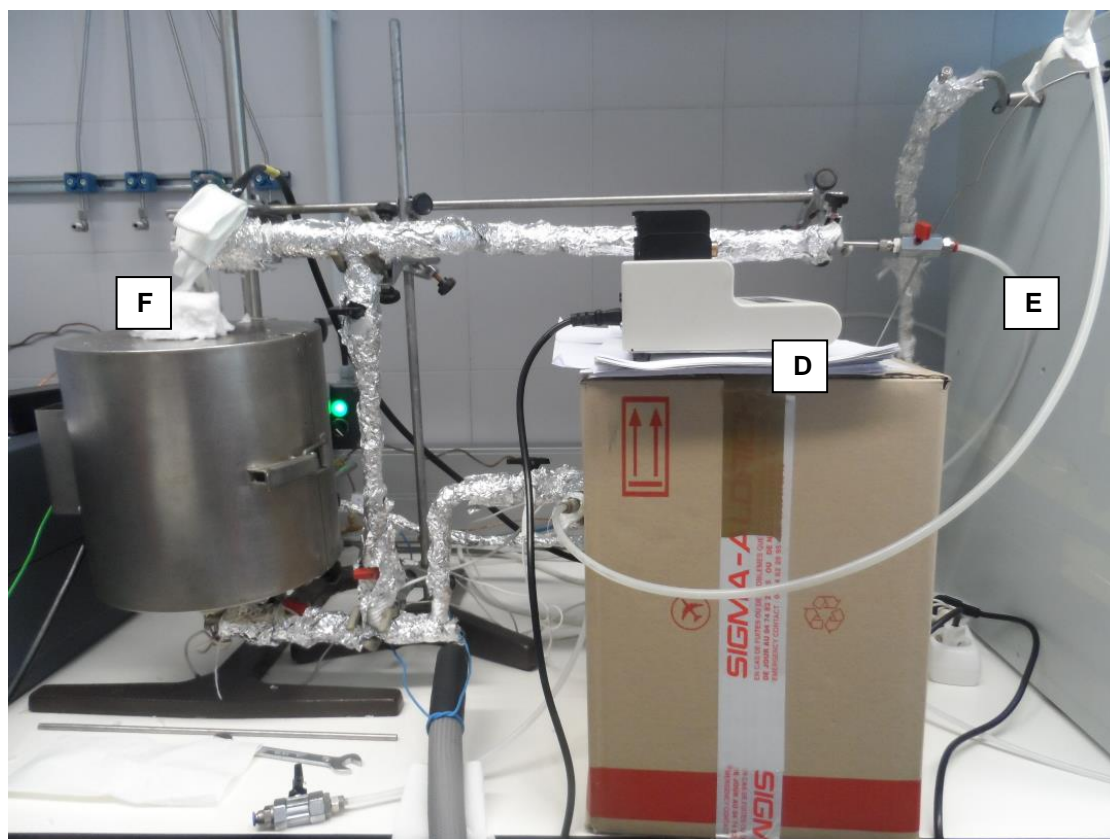


Figura 3.5: Instalação de testes catalíticos e DTP-NH₃

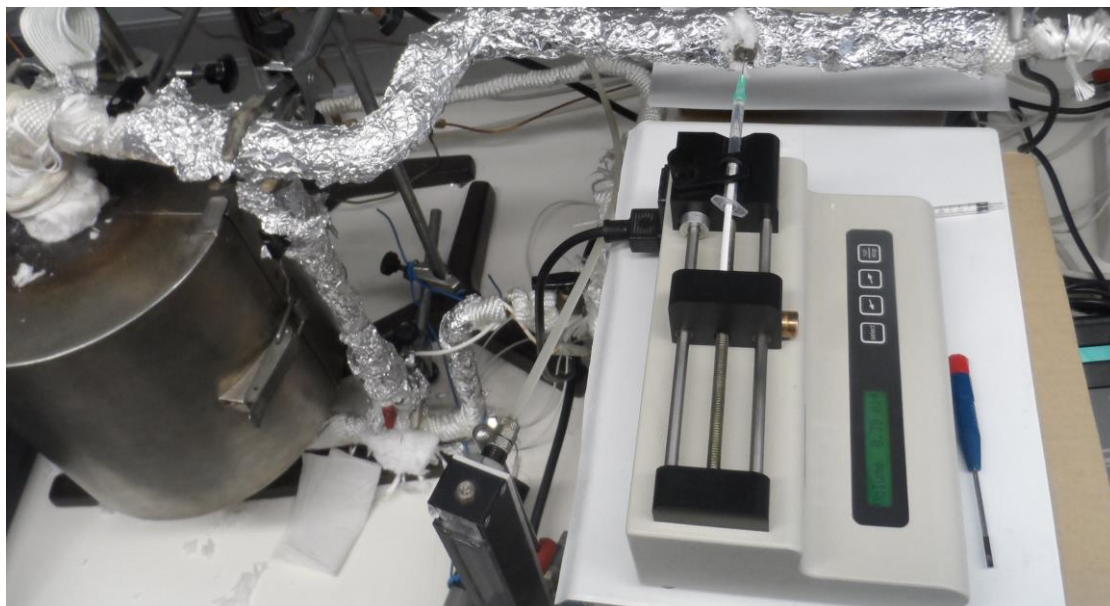


Figura 3.6: Pormenor da entrada de etanol.

3.2. Metodologia experimental

Foram estudados quatro catalisadores: HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20. Estes catalisadores são carvões activados preparados a partir de caroços de azeitona, impregnados com diferentes quantidades de ácido fosfórico. A nomenclatura utilizada (Tabela 3.23) inclui uma referência ao precursor de carbono, à razão mássica de impregnação entre o agente activante e o precursor, temperatura de activação e percentagem de oxigénio presente na corrente de gás de activação (o erro é de cerca de 1%).

Tabela 3.23: Nomenclatura dos carvões activados preparados.

	Referência	Exemplo: HA3500-20
HA	Precursor de carbono	Caroços de azeitona (do espanhol <i>Hueso de aceituna</i>)
X	Razão mássica de impregnação entre o agente activante (H ₃ PO ₄) e o precursor	3
Y	Temperatura de activação	500°C
Z	Percentagem volumétrica de O ₂ presente na corrente de gás de activação (restante N ₂)	20% (\pm 1%)

Os catalisadores HA3500-0 e HA3500-10 já se encontravam preparados pelo grupo de investigação, contudo o método de preparação e as técnicas de caracterização realizadas encontram-se descritas a seguir, juntamente com os dois catalisadores preparados.

3.2.1. Preparação de catalisadores

A preparação destes catalisadores é composta por quatro etapas: a impregnação, a activação, a lavagem e secagem, terminando com um passo final de moagem. É importante preparar uma quantidade apreciável de cada um dos catalisadores. Assim, este procedimento experimental deve ser repetido, pelo menos três vezes, controlando cuidadosamente todas as variáveis, de modo a que a amostra final seja o mais homogénea possível.

O rendimento de preparação (3.1) diminui de etapa para etapa. É importante que todas as amostras do mesmo catalisador apresentem sensivelmente o mesmo rendimento de preparação.

$$\eta_{prep} = \frac{m_{final}}{m_{initial}} \quad (3.1)$$

Em que η_{prep} é o rendimento de preparação, $m_{inicial}$ a massa inicial de caroços de azeitona e ácido fosfórico e m_{final} a massa final de carvão (após a etapa de lavagem e secagem).

3.2.1.1. Impregnação

Na impregnação, o agente activante é adicionado ao precursor de carbono, ácido fosfórico e caroços de azeitona respectivamente. A impregnação foi realizada do mesmo modo para todos os catalisadores, à excepção da quantidade de ácido fosfórico adicionado. O rendimento da etapa de impregnação é dado pela equação 3.2.

$$\eta_{imp} = \frac{m_{imp}}{m_{inicial}} \quad (3.2)$$

Em que η_{imp} é o rendimento de impregnação, m_{imp} a massa de caroços de azeitona e ácido fosfórico, após o período de impregnação (24 h), e $m_{inicial}$ a massa inicial de caroços de azeitona e ácido fosfórico.

A razão mássica de impregnação x (equação 3.3) relaciona a massa de agente activante com a do precursor de carbono.

$$x = \frac{m_{HA}}{m_{H_3PO_4(100\%)}} \quad (3.3)$$

A razão de impregnação x , a massa de caroços de azeitona m_{HA} , a massa $m_{H_3PO_4(100\%)}$ e volume $V_{H_3PO_4(85\%)}$ de ácido fosfórico encontram-se na Tabela 3.24.

Tabela 3.24: Tabela-resumo da etapa de impregnação.

Catalisador	x (g/g)	m_{HA} (g)	$m_{H_3PO_4(100\%)}$ (g)	$V_{H_3PO_4(85\%)}$ (ml)
HA2800-0	2	10	20	14
HA3500-0	3	10	30	21
HA3500-10				
HA3500-20				

Procedimento experimental

- Registrar a massa do cadinho.
- Directamente no cadinho pesar 10 g de caroços de azeitona, previamente secos e de granulometria adequada, e pipetar o volume de ácido fosfórico (confirmar a massa de ácido fosfórico) relativo à razão de impregnação.
- Com uma espátula promover o contacto do ácido fosfórico com os caroços.

- d. Esperar sensivelmente uma hora, período suficiente para que a amostra adquira uma tonalidade mais escura.
- e. Colocar a amostra na estufa a 60°C, durante 24 horas.

3.2.1.2. Activação

A activação química das amostras impregnadas foi realizada a 500°C para todos os catalisadores, à excepção do HA2800, cuja temperatura de activação é de 800°C. A velocidade de aquecimento é de 10°C/min e as amostras permaneceram à temperatura de activação durante 2 horas. Os gases de activação utilizados foram azoto e oxigénio, dependendo do catalisador, a um caudal volumétrico de 150 cm³/min. Para os catalisadores HA3500-0 e HA2800-0, o gás de activação foi azoto. Para o catalisador HA3500-10 diluiu-se o oxigénio em azoto (10% (v/v) O₂ e 90% (v/v) N₂) e para o HA3500-20 utilizou-se ar.

O rendimento da etapa de activação (3.4) é a razão entre a massa antes e após activação.

$$\eta_{act} = \frac{m_{act}}{m_{imp}} \quad (3.4)$$

Em que η_{act} é o rendimento de activação, m_{act} a massa do carvão e m_{imp} a massa da amostra antes da activação.

Procedimento experimental

- a. Verificar se o forno se encontra limpo, sem resíduos nas paredes. É aconselhável que se existirem resíduos, se passe um escovilhão e periodicamente se eleve a temperatura do forno a 900°C, em atmosfera oxidante. Este passo é fundamental para evitar contaminações.
- b. Confirmar que o termopar se encontra no local onde é suposto ficar o cadinho, sem contactar com as paredes do forno.
- c. Limpar o conjunto amovível do forno com água e sabão, retirando vestígios de produtos condensados em experiências anteriores.
- d. Retirar o cadinho com o carvão impregnado da estufa e pesar o conjunto.
- e. Introduzir o cadinho com o carvão impregnado no início do tubo (*worktube*) e arrastá-lo até ao meio do forno, assegurando que o cadinho se encontra no meio do forno e plano. Verificar novamente o posicionamento do termopar.
- f. Colocar o isolamento do conjunto amovível do forno e fechar o forno. Este passo deve ser realizado com especial cuidado, evitando mexer o tubo do forno, uma vez que se pretende que o cadinho fique estável.
- g. Verificar que o forno se encontra bem fechado, através da comprovação do caudal de gás à saída. O caudalímetro utilizado é um “*soap bubble flowmeter*”, que consiste em fazer

passar a corrente de gás através de uma solução de sabão, promovendo a formação de bolhas. Regista-se o tempo que uma dada bolha de sabão demora a percorrer o volume de 10 ml e calcula-se o caudal. O erro deste método depende de como o tempo é registado pelo observador.

- h. Após estabelecer um caudal de gás de 150 ml/min retirar o caudalímetro e substituir pelo tubo de saída de gases.
- i. Acender o bico de bunsen, que permitirá queimar os gases libertados durante a activação.
- j. Ligar a água e ajustar o caudal, de modo a arrefecer o conjunto amovível do forno.
- k. Registar a temperatura inicial do forno e do termopar.
- l. No controlador do forno introduzir as condições para a activação: velocidade de aquecimento (10°C/min), temperatura (500°C ou 800°C) e tempo de activação (120 minutos). No forno utilizado, o termopar demorava cerca 10 minutos até registar a mesma temperatura do forno, pelo que se optou por registar no forno 2 horas e 10 minutos (130 minutos) para garantir que a amostra era activada durante 2 horas, à temperatura correcta.
- m. Durante a primeira hora de activação libertam-se alcatrões, que condensam ao longo do tubo, pelo que se deve agitar periodicamente o tubo de forma a desobstruir a saída de gás.
- n. No final do tempo de activação, desligar o forno (no caso deste forno, o controlo é automático) e desligar o bico de Bunsen. É importante não cortar o caudal de gás de activação. À excepção do catalisador HA3500-10, em que o gás presente no arrefecimento passa a ser azoto, o arrefecimento de todos os catalisadores é realizada na mesma atmosfera de activação.
- o. O arrefecimento deve ser lento e as amostras apenas retiradas do forno a 150°C. Deve ser registada a massa das amostras logo após serem retiradas do forno, porque tendem a adsorver água e o cálculo do rendimento pode ficar comprometido.
- p. Desligar a água e fechar a garrafa de gás de activação.

3.2.1.3. Lavagem e secagem

Depois da activação, as amostras apresentam-se sob a forma de um carbonizado, com um aspecto pastoso, para a amostra HA3500. Nesta etapa podem-se juntar várias amostras preparadas do mesmo catalisador, desde que o protocolo experimental seguido tenha sido o mesmo e os rendimentos de activação sejam semelhantes.

A lavagem em vácuo, com água destilada a 60°C, tem como função eliminar o excesso de ácido fosfórico das amostras, desobstruindo os poros do catalisador. Tipicamente os primeiros 3 litros de água de lavagem dos carvões têm um pH de 1. Os carvões devem ser lavados até que a água de lavagem tenha um pH de aproximadamente 4, valor em que o pH normalmente estabiliza. Quanto maior a razão de impregnação mais água será necessária utilizar.

A secagem, a 60°C na estufa, tem como único objectivo eliminar o excesso de água da amostra.

O rendimento de lavagem e secagem é variável, uma vez se está a lavar o ácido fosfórico em excesso e há sempre carvão que fica retido no filtro.

Procedimento experimental

- a. Num copo de precipitação colocar o carvão activado com 1 litro de água destilada a agitar e a aquecer a 60°C, 1 hora (1°C/min).
- b. Noutro copo de precipitação aquecer um volume de água destilada, a 60°C.
- c. Registar o pH da água destilada a 60°C;
- d. No funil de büchner molhar o filtro com água destilada;
- e. Ligar a bomba de vácuo e filtrar a solução com o carvão activado, medindo o pH da água de saída de 3 em 3 litros de água;
- f. É importante não deixar o filtro secar, pois facilita as perdas de catalisador e variações de pH da água de saída;
- g. Quando o pH da água destilada de saída estabilizar, próximo de 4, parar a lavagem;
- h. Em papel gráfico (revista), preferencialmente, colocar o carvão e retirar o máximo de carvão do filtro. Quando seco, o carvão tende a aderir ao filtro, sendo preferível o papel de gráfico.

3.2.1.4. Moagem

A moagem é considerada a última etapa de preparação destes catalisadores. Para as caracterizações e reacções optou-se por amostras de catalisador com granulometria entre 100 e 300 μm .

Esta etapa pode ser feita manualmente num almofariz e pilão, sendo que as perdas são devidas sobretudo ao aparecimento de partículas com diâmetro menor de 100 μm , pelo que não é rigoroso determinar o rendimento. Uma das estratégias para minimizar a quantidade de partículas finas passa por utilizar uma quantidade mínima de carvão por moagem e usar movimentos de impacto.

Procedimento experimental

- a. Forrar a bancada de trabalho com papel de gráfico (preferencialmente);
- b. Colocar um pouco de amostra seca no almofariz e triturar ligeiramente;
- c. Ordenar os peneiros, começando por colocar o peneiro de 100 μm seguido do peneiro de 300 μm ;
- d. Passar do almofariz para o primeiro peneiro e realizar movimentos, de forma a separar as partículas;
- e. Recolher a amostra do peneiro correspondente a 100 μm e voltar a moer as partículas retidas no peneiro de 300 μm .
- f. Guardar as amostras de carvão num recipiente fechado.

3.2.2. Caracterização dos catalisadores

Para analisar a estrutura porosa dos catalisadores recorreu-se às isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono e de adsorção e dessorção de azoto. A química superficial foi avaliada por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e dessorção a temperatura programada (DTP) de monóxido e dióxido de carbono.

As isotérmicas e as análises de XPS foram realizadas num laboratório externo (*Scai*), pelo que apenas se descreve o procedimento experimental para as DTP. Os resultados das análises no *Scai* foram tratados num *software* específico. As conclusões encontram-se no capítulo 4 e 5.

3.2.2.1. Dessorção a temperatura programada de CO-CO₂ (DTP-CO-CO₂)

Para cada DTP-CO-CO₂ utilizou-se 100 mg de amostra, em base seca. O gás de activação foi azoto, com um caudal de 200 ml/min. Os ensaios foram realizados desde a temperatura ambiente até 930°C usando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

As quantidades dessorvidas de CO e CO₂ foram monitorizadas com um analisador de gases através de infravermelhos não dispersivos (NDIR).

Procedimento experimental

- a. Secar uma quantidade em excesso de amostra na estufa, a 80°C, durante 1 hora;
- b. Pesar o reactor de quartzo;
- c. Colocar a lã de vidro no reactor e pesar;
- d. Retirar o catalisador da estufa e pesar 100 mg;
- e. Introduzir a amostra no reactor e pesar o conjunto;
- f. Colocar o reactor com a amostra na instalação;
- g. Verificar que o termopar está em contacto com a amostra;
- h. Abrir a garrafa de azoto, garantindo um caudal de 200 ml/min;
- i. Verificar que não existem fugas;
- j. Ligar o forno, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 930°C;

- k. Iniciar a recolha de dados pelo analisador de gases, registando a temperatura inicial;
- l. Quando a temperatura atingir os 930°C, desligar o forno e parar o analisador;
- m. Deixar o reactor arrefecer sem cortar a alimentação de azoto;
- n. Quando a temperatura for inferior a 150°C, fechar a garrafa de azoto e retirar o reactor da instalação;
- o. Pesar o reactor;
- p. Determinar a perda de massa, que deverá ser a correspondente à perda de CO e CO₂.

3.2.2.2. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3)

O catalisador HA2800-0 foi sujeito a uma dessorção a temperatura programada de amoníaco, para além da DTP-CO-CO₂.

Para a DTP-NH₃ utilizou-se 100 mg de amostra. O gás de arraste foi hélio, com um caudal de 100 ml/min. A temperatura máxima estabelecida foi de 630°C. A esta temperatura não existem outros grupos funcionais a serem dessorvidos (como foi verificado pelos resultados da DTP CO-CO₂).

As quantidades dessorvidas de NH₃ foram quantificadas utilizando um espectrofotómetro de massa e um cromatógrafo gasoso.

Procedimento experimental

- a. Pesar o reactor de quartzo;
- b. Colocar a lã de vidro no afunilamento do reactor e pesar;
- c. Introduzir 100 mg de catalisador no reactor e pesar o conjunto;
- d. Colocar o reactor com a amostra na instalação;
- e. Verificar que o termopar está em contacto com a amostra;
- f. Ligar o espectrofotómetro de massa;
- g. Passar hélio a 100 ml/min pelo reactor;
- h. Verificar se existem fugas;
- i. Ligar o forno a 120°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min;
- j. Secar a amostra a 120°C;
- k. Após secagem, deixar esfriar a amostra até aos 100°C;
- l. Saturar a amostra com um caudal de 100 ml/min de gás inerte (hélio) e 20% (v/v) de amoníaco, durante 15 minutos;
- m. Após saturar, deixar passar apenas hélio a 100 ml/min durante 1h, a 100°C;
- n. Aumentar a temperatura do forno até 630°C, mantendo o caudal de hélio, a rampa de aquecimento de 10°C/min e monitorizar a dessorção de amoníaco no espectrofotómetro;

- o. Desligar o forno quando atingir 630°C, e cortar o caudal de hélio próximo dos 150°C;
- p. Fechar a garrafa de hélio e desligar o espectrofotómetro;
- q. Pesar o reactor.

3.2.3. Conversão catalítica

Na conversão catalítica, uma amostra de 150 mg de catalisador foi introduzida num reactor de leito fixo de quartzo. O reactor foi colocado na instalação e uma corrente de etanol, em fase gasosa, foi arrastada por hélio, ou ar. A linha foi aquecida a 120°C, para evitar a condensação de compostos.

As variações da velocidade espacial foram obtidas por alteração do caudal de gás. As variações da concentração de etanol por alteração no caudal de injeção de etanol e de gás de reacção. As experiências a diferentes temperaturas foram realizadas durante 25 minutos para cada condição de pressão parcial de etanol e velocidade espacial.

O controlador de caudal de gás, o espectrofotómetro e o cromatógrafo foram calibrados previamente.

Procedimento experimental

- a. Colocar a lâ de vidro no afunilamento do reactor e pesar o conjunto;
- b. Pesar 150 mg de catalisador;
- c. Introduzir a amostra no reactor e pesar o conjunto;
- d. Colocar o reactor na instalação;
- e. Inserir o termopar no reactor, promovendo o contacto com a amostra;
- f. Abrir a garrafa do gás de reacção e permitir a sua passagem pelo *bypass*, a 150 ml/min;
- g. Verificar se há fugas pelo *bypass*, comprovando o caudal;
- h. Ligar o espectrofotómetro, cromatógrafo e cabo térmico;
- i. Verificar se a linha não tem contaminantes de outras experiências através da leitura no espectrofotómetro e algumas medições com o cromatógrafo;
- j. Caso existam contaminantes na linha, prolongar a passagem de gás pelo *bypass* até o cromatógrafo registar concentrações residuais;
- k. Quando a linha estiver limpa, parar as medições do cromatógrafo e passar a corrente de gás pelo reactor;
- l. Ligar o forno para atingir os 100°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min, registar a temperatura inicial da amostra e medir a secagem do catalisador com o cromatógrafo;

- m. Quando o cromatógrafo registar a presença de, aproximadamente, 2 000 ppm de vapor de água, passar a corrente de gás ao *bypass* e parar as medições do cromatógrafo;
- n. Alterar a temperatura do forno para a da reacção, mantendo a rampa de aquecimento de 10°C/min;
- o. Ajustar o caudal de gás para as condições da reacção e registar algumas leituras do cromatógrafo (para uma linha base);
- p. Ligar e ajustar o caudal de etanol da bomba perfusora;
- q. Iniciar as leituras com o cromatógrafo, após os caudais de gás e de etanol permanecerem constantes (no espectrofotómetro);
- r. É comum existirem problemas na injeção de etanol. Por norma, podem estar relacionados: com a formação de bolhas na seringa, devido à temperatura; obstrução da agulha com vedante, utilizado para ligar a seringa à linha; temperatura demasiado baixa ou demasiado alta da linha, que provoca condensação ou evaporação descontrolada de etanol; problemas com a corrente de gás, nomeadamente devido ao controlador ou baixa pressão de gás na garrafa.
- s. Verificar o caudal de gás à saída;
- t. Quando a amostra atingir a temperatura desejada, preparar o cromatógrafo para reacção;
- u. Passar a corrente de gás pelo reactor, registar o tempo e iniciar novas leituras com o cromatógrafo.
- v. No final do tempo de reacção passar a corrente de gás ao *bypass*, terminar as medidas no cromatógrafo, desligar o forno e cortar a injeção de etanol;
- w. Limpar o *bypass* com gás de reacção, com um caudal de, aproximadamente, 150 ml/min;
- x. Iniciar o *método* de limpeza das colunas do cromatógrafo.
- y. No final fechar a garrafa de gás, desligar o cabo térmico e o espectrofotómetro.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. Rendimentos de preparação

O rendimento de impregnação foi de 97% para as amostras HA3500-20 e 90% para as HA2800-0. Estas perdas não são significativas, sendo devidas às primeiras reacções entre o precursor e o agente activante, durante o período de 24 horas a 60°C.

Relativamente ao rendimento de activação, este foi de aproximadamente 63% para as amostras de HA3500-20 e substancialmente inferior, de 13% para o HA2800-0. O rendimento de activação diminui com o aumento da temperatura de activação, devido à desidratação da estrutura do precursor de carbono, e aumenta com o aumento da razão mássica de impregnação, em consequência da maior restrição na formação de alcatrões e compostos voláteis. A quantidade de hidrogénio também diminui com o aumento da temperatura de activação [6].

O pH de lavagem foi de, aproximadamente, 4 para todos os catalisadores e, por exemplo, para a lavagem das amostras de catalisador HA2800-0 foram necessários cerca de 18 litros de água.

O rendimento final de preparação foi de 33,4% para as amostras de HA2800-0 e 40% para as amostras de HA3500-20, sendo valores próximos do esperado.

As Figuras 4.1 a 4.3 mostram a amostra HA2800-0 após impregnação, e após activação e no final da etapa de preparação.



Figura 4.1: Amostra de HA2800-0 após impregnação.



Figura 4.2: HA2800-0 após activação.



Figura 4.3: HA2800-0 após moagem.

4.2. Caracterização textural

4.2.1. Adsorção/dessorção de azoto, a 77K

Os gráficos seguintes traduzem os resultados obtidos a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção, de azoto a 77K, para os quatro catalisadores considerados nesta dissertação.

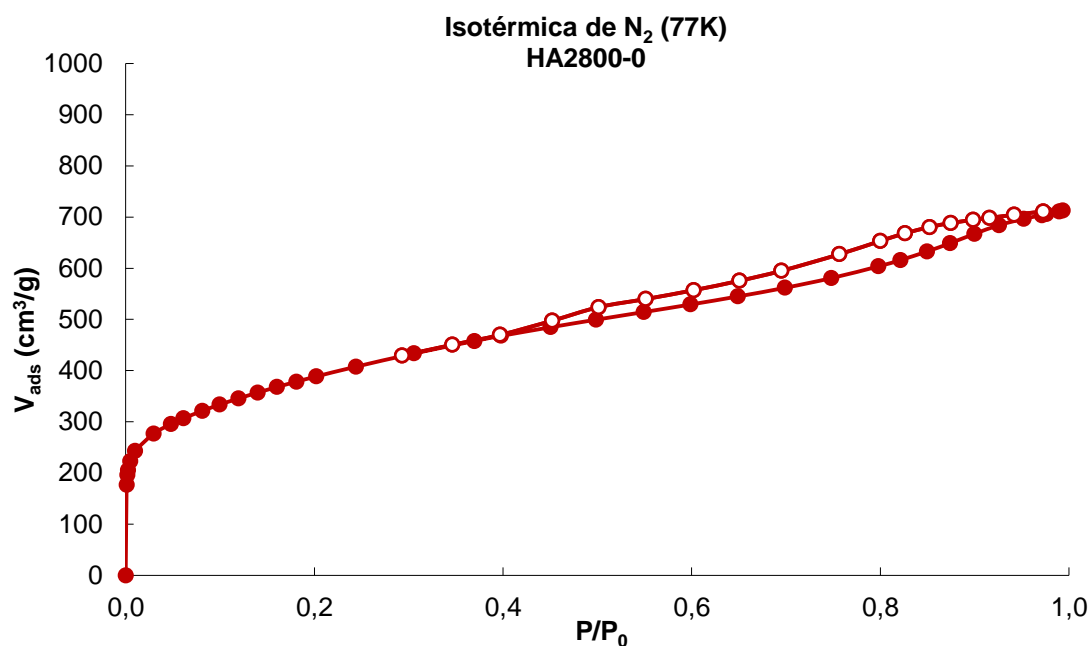


Figura 4.4: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA2800-0.

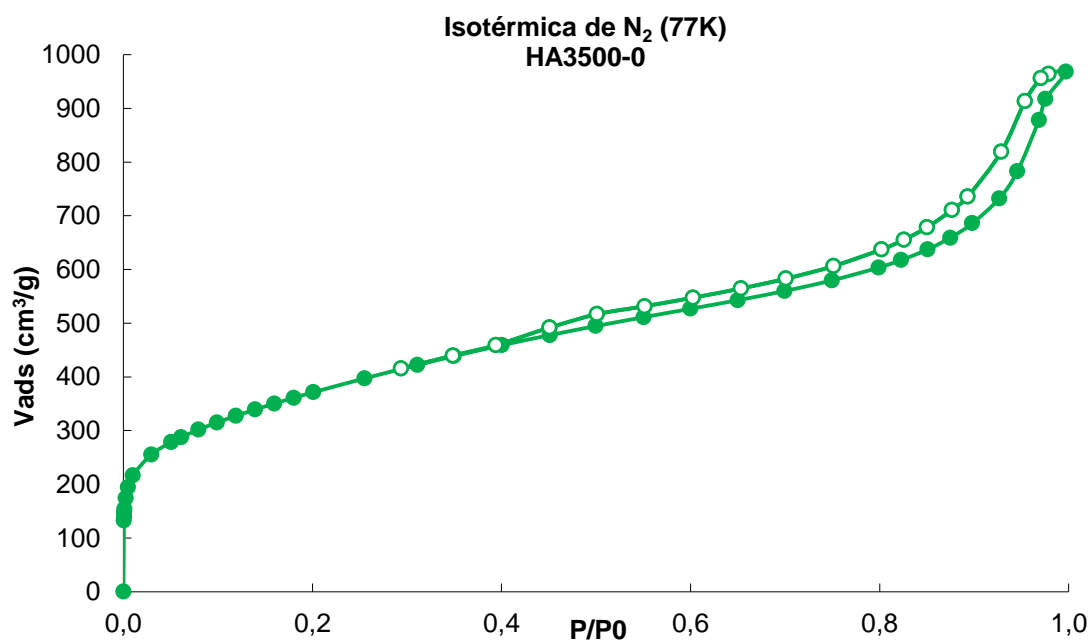


Figura 4.5: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-0.

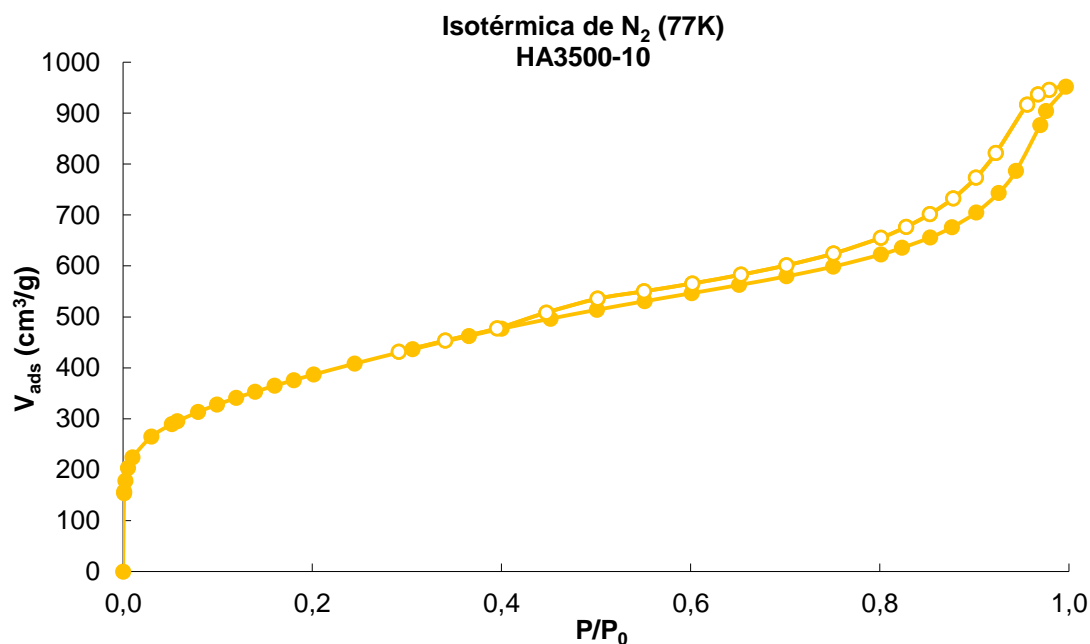


Figura 4.6: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-10.

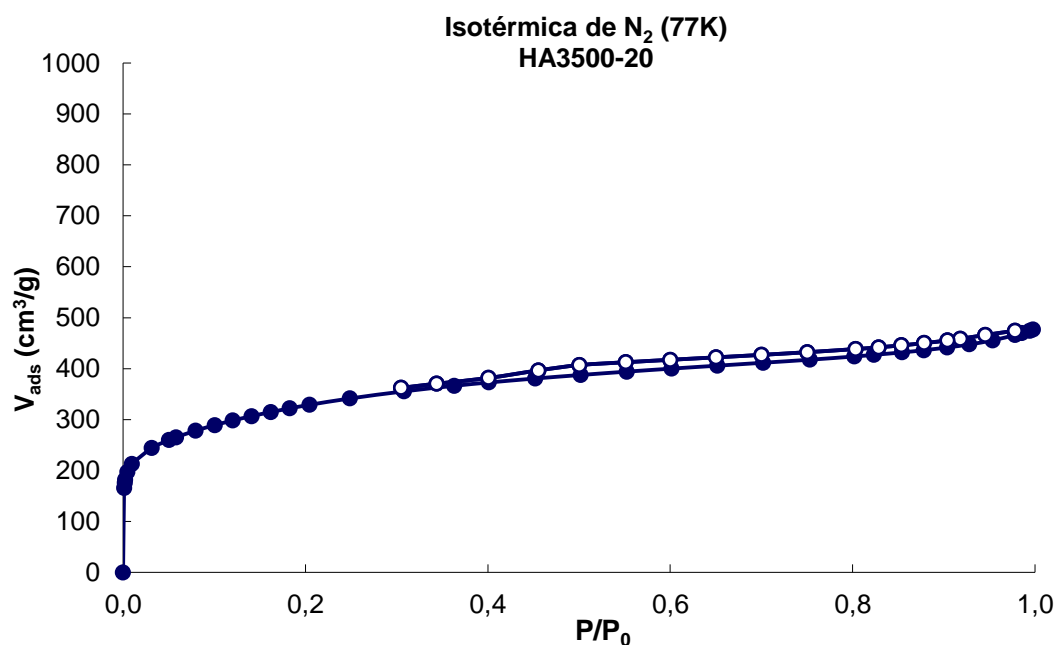


Figura 4.7: Isotérmica de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos abertos) de azoto para o catalisador HA3500-20.

4.2.1.1. Análise das isotérmicas de adsorção

Todos os catalisadores apresentam isotérmicas com histereses, revelando a presença de mesoporos. Os dois ramos da isotérmica do catalisador HA3500-20 são paralelos e quase horizontais, apresentando histerese do tipo H4. As histereses do tipo H4 estão associadas a poros estreitos em fenda. As histereses dos restantes catalisadores assemelham-se a histereses do tipo H3, em que os dois ramos da isotérmica são assintóticos relativamente à

vertical para pressões relativas próximas de 1. Este tipo de histereses é característico de estruturas não rígidas em forma de placa, originando poros em fenda.

Quanto ao tipo de isotérmica, todos os gráficos demonstram a tendência de formação de um patamar, a pressões relativas baixas ($P/P_0 < 0,5$), excluindo isotérmicas do tipo III e V.

Para os catalisador HA3500-0 e HA3500-10, o facto do volume adsorvido não estabilizar e aumentar progressivamente com o aumento da pressão relativa exclui as isotérmicas do tipo I e VI. As isotérmicas do tipo II e tipo IV são semelhantes, contudo a isotérmica do tipo IV apresenta um segundo patamar a pressões relativas elevadas, que não se observa para estes catalisadores. A isotérmica mais adequada, para os catalisadores HA3500-0 e HA3500-10, é portanto, a do tipo II com ocorrência de histereses, características de sólidos mesoporos e do tipo fenda. Como apresentam um patamar a baixas pressões relativas, também, têm microporos, pelo que a distribuição de poros destes catalisadores é larga.

Os catalisadores HA2800-0 e HA3500-20 apresentam uma isotérmica de tipo I, também designada por isotérmica de tipo I mista (ou modificada, termo utilizado em [27]). Estes catalisadores têm um menor volume de mesoporos, uma vez que a histerese é menos pronunciada e o aumento do volume adsorvido com o aumento de P/P_0 é menos acentuado, típico de uma distribuição de poros mais estreita.

4.2.1.2. Parâmetros texturais

Na Tabela 4.1 encontram-se os parâmetros texturais estimados, para todos os catalisadores. A área específica ($A_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$) foi determinada através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), a área externa ($A_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$) e o volume microporo ($V_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$) pelo método-t (*Harkins & Jura*). A área de microporos ($A_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$) corresponde à diferença entre $A_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$ e $A_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$, o volume mesoporoso ($V_{\text{meso}}^{\text{N}_2}$) pela diferença entre o volume de poros ($V_p^{\text{N}_2}$), calculado quando a pressão relativa é de 0,95, e $V_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$. $V_{\text{DR}}^{\text{N}_2}$ corresponde ao volume de microporos calculado pelo método de Dubinin Radushkevich (DR).

Tabela 4.1: Parâmetros texturais a partir da adsorção/dessorção de N_2 , a 77K.

Catalisador	$A_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$ (m^2/g)	$A_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$ (m^2/g)	$A_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$ (m^2/g)	$V_p^{\text{N}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{mes}}^{\text{N}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR}}^{\text{N}_2}$ (cm^3/g)
HA2800-0	1399	405	995	1,08	0,56	0,52	0,42
HA3500-0	1342	412	930	1,21	0,67	0,51	0,45
HA3500-10	1401	387	1014	1,22	0,65	0,56	0,47
HA3500-20	1182	222	960	0,71	0,25	0,45	0,41

Os catalisadores HA2800-0 e HA3500-10 apresentam características texturais semelhantes, com áreas específicas de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, apesar de serem catalisadores preparados

com diferentes razões de impregnação, tempo e atmosfera de activação. O catalisador com menor área específica é o HA3500-20. A $A_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$ e $A_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$ são distintas, pois os materiais são porosos.

Estes catalisadores apresentam microporos e mesoporos, sendo o catalisador HA3500-0 o mais mesoporoso. Uma maior razão de impregnação origina uma maior quantidade de ésteres fosfatados que provocam a expansão e dilatação da estrutura porosa. A razão de impregnação influencia mais a estrutura porosa do que a temperatura de activação [6].

Relativamente aos catalisadores activados em atmosfera oxidante, o catalisador HA3500-10 tem uma maior área específica e microporosidade. De facto, a presença de 10% de oxigénio durante a activação provocou o aumento da área específica, devido ao aumento da contribuição de volume de microporos. No entanto, tal não se verificou para o catalisador HA3500-20. Este catalisador apresenta uma menor área específica, observando-se uma perda significativa de mesoporosidade. É possível que o catalisador HA3500-20 se tenha gaseificado parcialmente. A gaseificação deste tipo de carvões pode ter sido ocasionada por uma variação da temperatura (termopar a não contactando correctamente com a amostra) para além dos 500°C [12]. Em carvões preparados a partir de lenhina, em atmosfera oxidante, a perda de mesoporosidade e a conservação da microporosidade são relatadas, bem como a diminuição da área externa, também visível nesta amostra. *Rosas et. al* referem que os grupos de fósforo se encontram, predominantemente, na superfície externa dos catalisadores. A eliminação de mesoporos parece não afectar a distribuição destes grupos, actuando junto dos microporos mais estreitos como uma barreira física para o oxigénio, impedindo a gaseificação [12]. As análises de XPS, no capítulo 4.3.1, também corroboram a hipótese, apontada por estes autores, de a gaseificação não afectar a quantidade de fósforo na superfície do catalisador HA3500-20.

4.2.2. Adsorção de dióxido de carbono, a 273 K

O Figura 4.8 representa as isotérmicas de dióxido de carbono, a 273K, para um intervalo de pressões relativas entre 0 e 0,035.

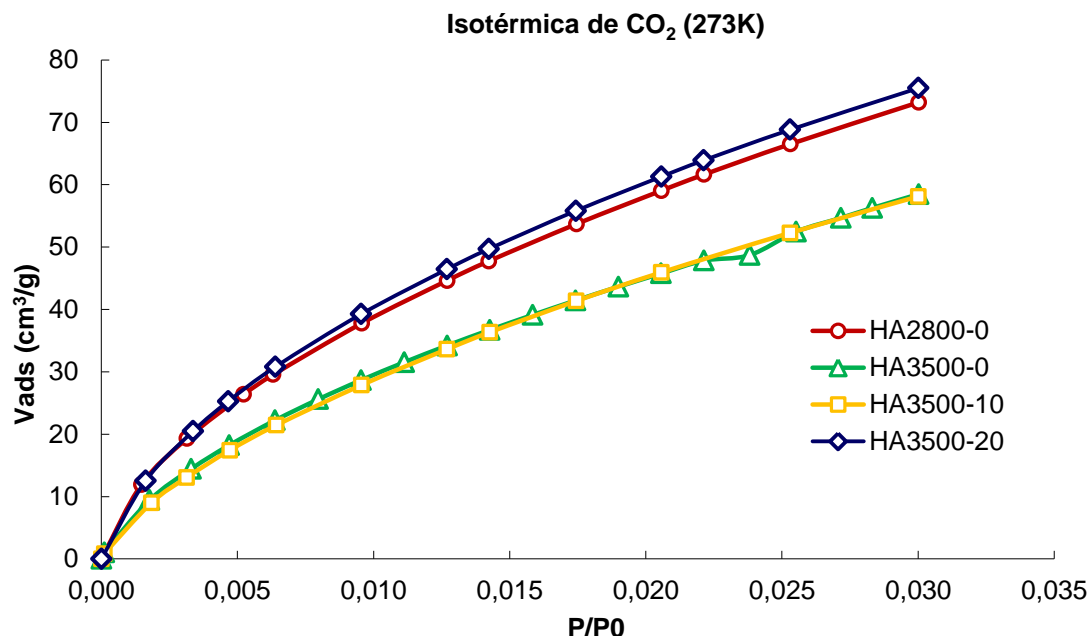


Figura 4.8: Isotérmica de adsorção de dióxido de carbono, a 273 K, para os 4 catalisadores.

4.2.2.1. Análise das isotérmicas de adsorção

Pela observação da Figura 4.8 é possível verificar que os catalisadores HA2800-0 e HA3500-20 são os catalisadores com maior volume microporos estreitos, uma vez que o volume de adsorvido é superior aos catalisadores HA3500-0 e HA3500-10.

4.2.2.2. Parâmetros texturais

Os métodos de Dubinin Radushkevich (DR) e Dubinin Astakhov (DA), aplicados às isotérmicas de adsorção de CO₂, permitem uma análise mais pormenorizada da microporosidade do material, avaliando a existência de ultramicroporos. Na Tabela 4.2 encontra-se a área ($A_{DR}^{CO_2}$) e o volume ($V_{DR}^{CO_2}$ e $V_{DA}^{CO_2}$) de microporos calculados com a isotérmica de CO₂.

A área e o volume obtidos pelo método de DR, para a adsorção de dióxido de carbono, são inferiores aos obtidos para a adsorção de azoto. Tal pode acontecer, quando existem menos dados para a isotérmica de N₂ a baixas pressões relativas, limitando o ajuste linear, e quando a estrutura de microporos é mais diversificada. O método de DA é mais adequado nestas

circunstâncias. Todos os catalisadores apresentam volumes de microporos, $V_{DA}^{CO_2}$, semelhantes aos volumes de microporos obtidos por adsorção de azoto. O coeficiente de Dubinin-Astakhov foi retirado do relatório facultado pelo centro de análises, onde as isotérmicas foram realizadas.

Tabela 4.2: Parâmetros texturais a partir da adsorção de CO_2 , a 273K.

Catalisador	Dióxido de Carbono			
	$A_{DR}^{CO_2}$ (m ² /g)	$V_{DR}^{CO_2}$ (cm ³ /g)	$V_{DA}^{CO_2}$ (cm ³ /g)	Coeficiente de DA
HA2800-0	656	0,26	0,67	1,22
HA3500-0	491	0,20	0,58	1,22
HA3500-10	519	0,21	0,61	1,24
HA3500-20	661	0,27	0,52	1,42

4.3. Química superficial

4.3.1. Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) permite identificar a composição química superficial, numa profundidade máxima de 15 nm do material. Atendendo à composição química do precursor de carbono e do agente activante, os elementos significativos para a análise de XPS são: carbono (C), oxigénio (O), fósforo (P), azoto (N), enxofre (S) e, eventualmente hidrogénio (H), que não pode ser analisado por esta técnica.

Na Figura 4.9 está representado o espectro de XPS, entre 100 e 550 eV, do catalisador HA2800-0. O carbono e o oxigénio apresentam os picos mais intensos e, por isso são os elementos mais abundantes, o que é expectável para um carvão activado. Os restantes catalisadores têm espectros de XPS semelhantes (Anexo 7.1).

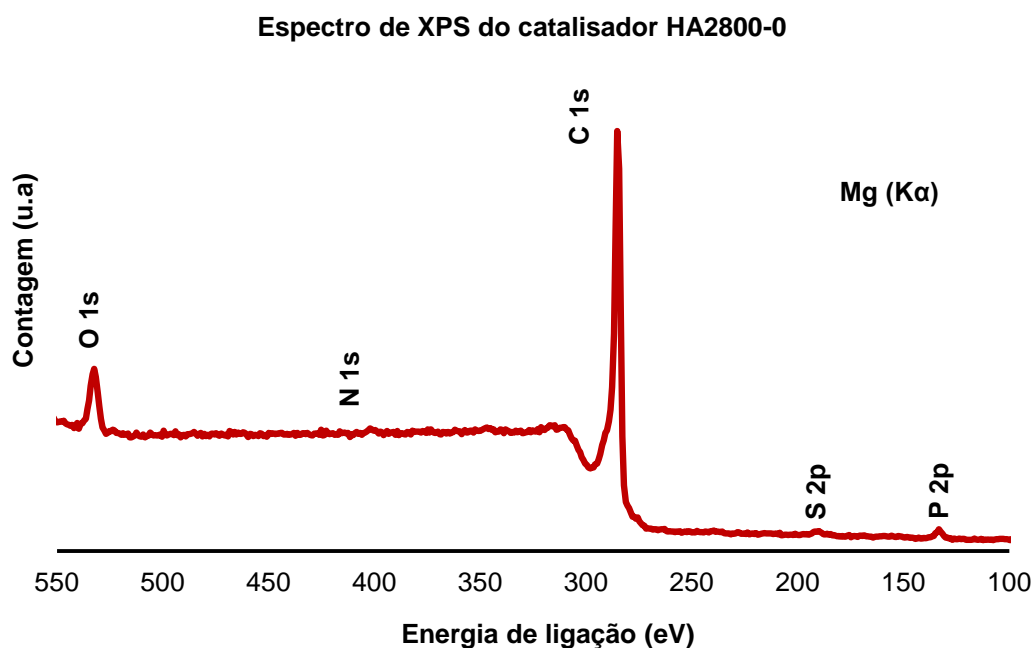


Figura 4.9: Espectro de XPS do catalisador HA2800-0.

Todos os espectros foram normalizados relativamente à percentagem atómica do elemento químico e o pico de carbono C1s definido como 284,5 eV. Esta energia de ligação corresponde ao elemento de carbono (de carbono gráfico [28]) e serve como referência para o ajuste das restantes energias de ligação.

Na Tabela 4.3 encontram-se as percentagens mássicas de carbono, oxigénio e fósforo presentes na superfície para cada catalisador, determinadas a partir da área dos picos de cada elemento (Anexo 7.2 a 7.4). As percentagens de azoto e enxofre não são consideradas, uma vez que os caroços de azeitona têm apenas 1% (%p/p) de azoto e menos de 0,5% (%p/p) de

enxofre na sua composição química. Os compostos de enxofre, para além de serem vestigiais antes da activação, são eliminados na lavagem.

Tabela 4.3: Percentagem mássica de carbono, oxigénio e fósforo na superfície dos catalisadores.

	C	O	P
HA2800-0	88,1%	8,4%	3,5%
HA3500-0	88,1%	9,4%	2,6%
HA3500-10	89,4%	8,3%	2,3%
HA3500-20	77,5%	19,9%	2,6%

O catalisador HA2800-0 apresenta mais fósforo à superfície do que os restantes catalisadores. Sabe-se que as quantidades de fósforo e oxigénio à superfície estão relacionadas, devido à formação preferencial de grupos superficiais do tipo ésteres fosfato. O catalisador HA3500-10, apesar da presença de oxigénio durante a activação, apresenta menos fósforo e, por isso, menos fixação de oxigénio. O catalisador HA3500-20 é o mais oxidado. Apesar de algum oxigénio estar associado aos grupos de fósforo, uma quantidade tão elevada pode ser devido à formação de outros grupos (carbonilo, por exemplo). Estas considerações podem ser verificadas pela análise do espectro de fósforo P2p.

Na Figura 4.10 estão representados os espectros de fósforo para cada um dos catalisadores e assinaladas as respectivas energias de ligação, referentes a fósforo associado a carbono e oxigénio. Estes catalisadores apresentam picos a diferentes energias de ligação e, portanto, distintas percentagens de cada grupo. Quanto maior a temperatura de activação, maior o deslocamento do pico de P2p para energias de ligação inferiores, o que implica uma menor quantidade de grupos de fósforo ligados a oxigénio [6]. Quanto mais oxidado estiver o material, maior o deslocamento para energias de ligação superiores e maior a percentagem de grupos C-O-PO₃ ligados à estrutura carbonosa do catalisador.

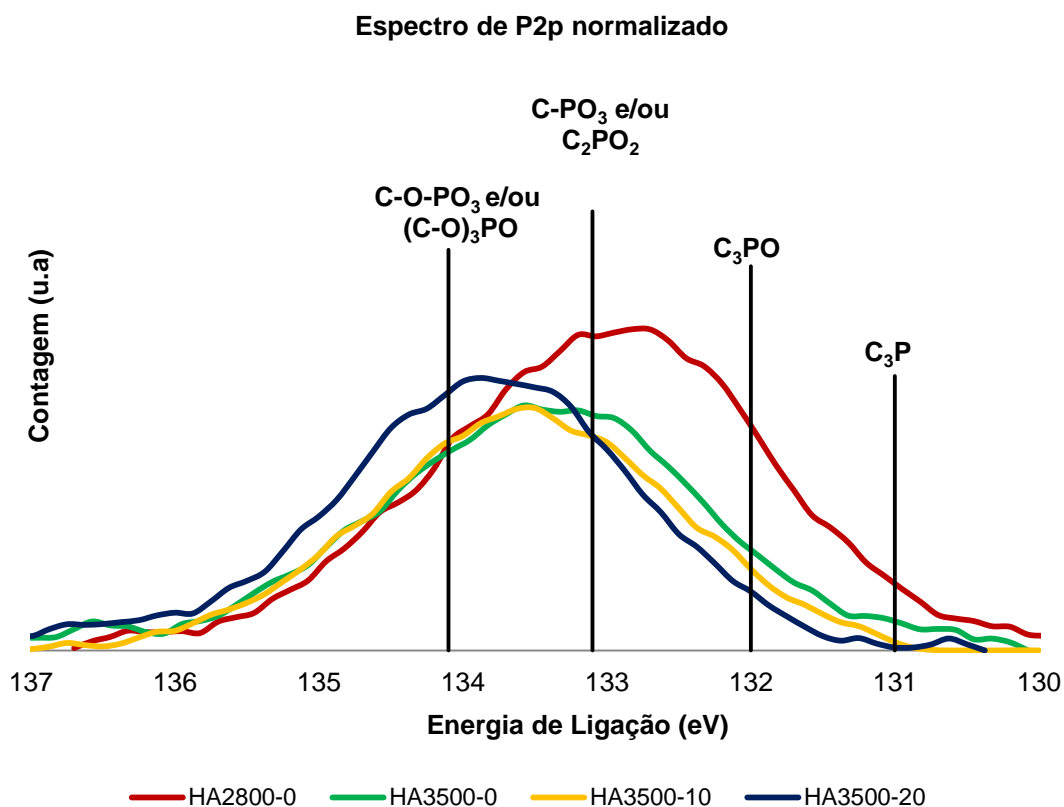


Figura 4.10: Espectros normalizados de fósforo (2p) dos catalisadores.

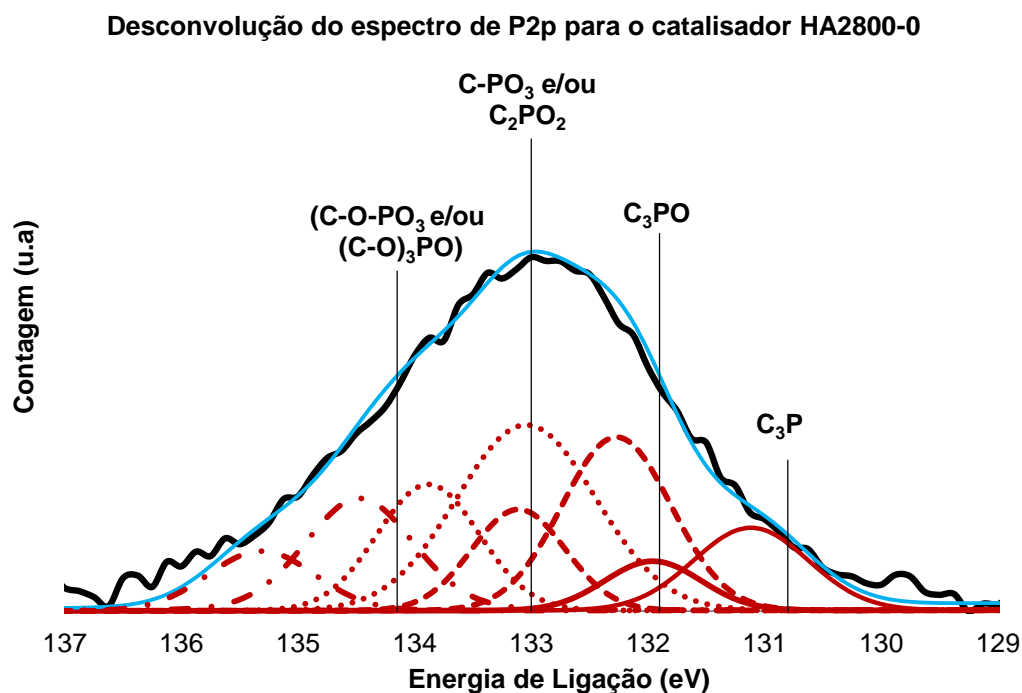


Figura 4.11: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA2800-0 (linha **negrito** corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).

A impregnação do precursor de carbono com ácido fosfórico permitiu desenvolver a estrutura do carvão e proporcionar a formação de grupos ésteres fosfato. A Figura 4.11 mostra a desconvolução do espectro de fósforo para o catalisador HA2800-0. A partir da área das curvas resultantes da desconvolução determinaram-se as contribuições dos diferentes ésteres fosfato (Tabela 4.4). De salientar, que para cada grupo contribuem duas curvas separadas por 0,84 eV, pois os picos de fósforo surgem como dupletos (4 tipos de grupos, 8 curvas). Estas curvas devem ter razões de largura/altura semelhantes.

Tabela 4.4: Contribuição dos diferentes grupos ésteres fosfato na superfície dos catalisadores.

	C-O-PO₃ / (C-O)₃PO	C-PO₃ / C₂PO₂	C₃PO	C₃P
HA2800-0	12,7%	47,5%	31,1%	8,9%
HA3500-0	17,1%	46,0%	32,1%	0,0%
HA3500-10	18,1%	62,9%	19,0%	0,0%
HA3500-20	25,0%	50,0%	17,7%	0,0%

Verifica-se que o aumento da razão de impregnação e a utilização de uma atmosfera oxidante favoreceu, sobretudo, a formação de grupos C-O-PO₃ e (C-O)₃PO. Estes grupos são importantes, pois apresentam carácter ácido (ver capítulos 4.3.2 e 4.3.3).

4.3.2. Dessorção a temperatura programada de CO e CO₂

Na Figura 4.12 e na Figura 4.13 encontram representados os resultados da dessorção a temperatura programada de monóxido e dióxido de carbono.

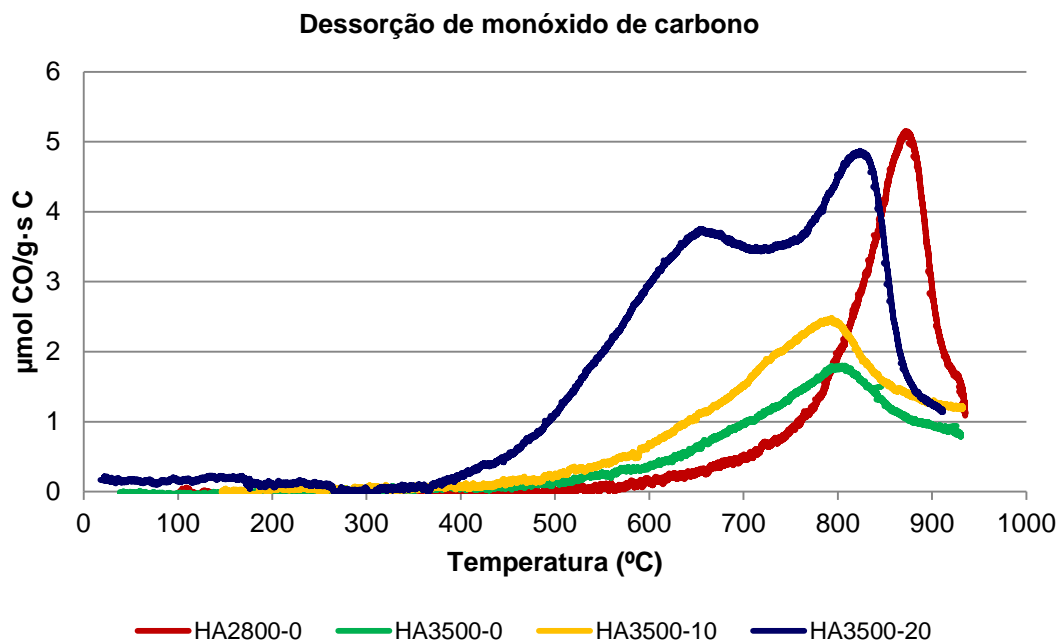


Figura 4.12: Dessorção de monóxido de carbono na DTP de CO e CO₂.

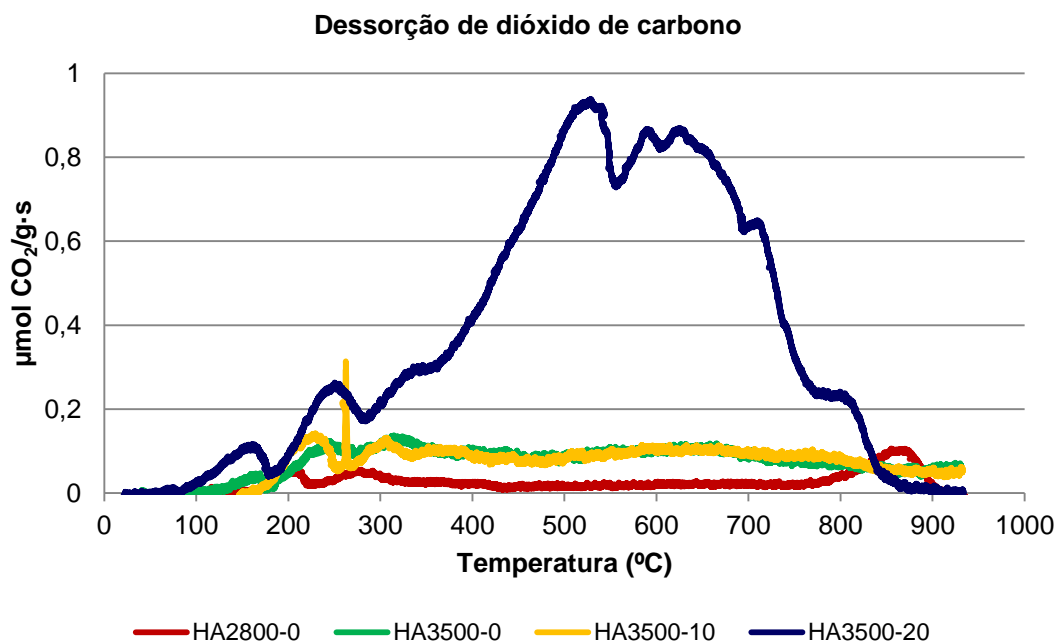


Figura 4.13: Dessorção de dióxido de carbono na DTP de CO e CO₂.

Através de uma primeira análise dos gráficos verifica-se que a quantidade dessorvida de monóxido de carbono é superior à de dióxido de carbono, pelo que existe uma menor presença de grupos carboxilos, lactonas e anidridos na superfície destes carvões.

Tabela 4.5: Grupos funcionais na superfície dos carvões pela análise das DTP-CO-CO₂ (X significa presença do grupo).

Grupo Funcional	Produtos de Decomposição	Temperatura (°C)	HA2800-0	HA3500-0	HA3500-10	HA3500-20
Ácido carboxílico	CO ₂	100 a 200	-	-	-	X
Lactona	CO ₂	200 a 400	-	-	-	X
Fenol	CO	600 a 700	-	-	-	X
Carbonilo	CO	700 a 980	X	X	X	X
Anidrido carboxílico	CO+CO ₂	350 a 627	-	-	-	X
Quinona	CO	700 a 980	X	X	X	X
C _x O _y P _z	CO	700 a 900	X	X	X	X
O=C-O-PO ₃	CO ₂	800 a 900	X	-	-	-

Tabela 4.6: Quantidades dessorvidas de CO e CO₂ para cada catalisador.

	Massa de CO dessorvido (mg CO/g _{cat})	Massa de CO ₂ dessorvido (mg CO ₂ /g _{cat})
HA2800-0	121,6	6,7
HA3500-0	48,9	11,7
HA3500-10	63,5	11,3
HA3500-20	195,4	100,1

Todos os catalisadores apresentam um máximo de dessorção de monóxido de carbono, a temperaturas superiores a 700°C, indicando a presença de grupos superficiais com elevada resistência térmica. Este comportamento está relacionado com a presença de grupos C-O-PO₃ [12]. Neste intervalo de temperaturas também dessorvem os grupos carbonilo e quinona (Tabela 4.5).

O catalisador HA3500-20 apresenta um segundo pico de monóxido de carbono dessorvido próximo dos 600°C, pelo que este catalisador apresenta uma quantidade considerável de outros grupos funcionais, para além dos já referidos. Este facto suporta a hipótese de gaseificação do catalisador e que origina a formação de grupos fenólicos, éteres e anidridos (estes últimos também detectáveis pela dessorção de dióxido de carbono). De facto, a quantidade de CO₂ dessorvida (Tabela 4.6) é muito superior para o catalisador HA3500-20,

comparativamente aos restantes carvões, pelo que será o catalisador com mais grupos oxigenados de carácter ácido (grupos carboxílicos, lactonas e anidridos).

O aumento da concentração de oxigénio, na activação, favoreceu o aumento de grupos oxigenados à superfície, que proporcionam um carácter mais ácido aos catalisadores. No entanto, os grupos de fósforo são mais estáveis quimicamente e termicamente mais resistentes que os grupos oxigenados típicos (grupos carboxílicos, lactonas e anidridos). Este facto é demonstrado pela análise da curva de dessorção de CO para o catalisador HA2800-0. O pico de dessorção de CO, dos restantes catalisadores, estão mais deslocadas para menores temperaturas. Estes catalisadores devem possuir grupos com maior contribuição de oxigénio, nomeadamente C-O-PO₃, e menos grupos C₃P (que apenas surgem no XPS do catalisador HA2800-0), indicando que os grupos de fósforo mais oxigenados são os menos resistentes termicamente.

A influência dos tratamentos com fósforo na dessorção de CO₂ é menos evidente, no entanto o pico, entre 800 e 900°C, correspondente ao catalisador HA2800-0 deve-se a grupos de fósforo, do tipo O=C-O-PO₃ ou a reacções secundárias envolvendo CO dessorvido e complexos oxigenados da superfície do catalisador [27].

Esta técnica mostra que o catalisador HA3500-20 tem um carácter mais ácido, pois a quantidade de CO (grupos ésteres fosfato) e CO₂ dessorvido é a mais elevada.

4.3.3. Dessorção a temperatura programada de NH_3

Foi realizada uma DTP- NH_3 ao catalisador HA2800-0, devido à sua elevada actividade e selectividade para o etileno (ver capítulo 4.4).

A dessorção a temperatura programada de amoníaco foi realizada entre 100 e 630°C. Pela DTP-CO-CO₂ não foram detectados a dessorção de outros grupos funcionais neste intervalo de temperaturas.

Os dois picos de dessorção de amoníaco (Figura 4.14) indicam a presença de dois tipos de centros ácidos. Este carvão apresenta centros ácidos considerados fracos, sendo que os de natureza mais forte estão associados ao pico de dessorção de amoníaco à temperatura mais elevada (B). Estudos anteriores demonstraram que os grupos do tipo $\text{C}_x\text{P}_y\text{O}_z$ funcionam como ácidos de Brønsted, aumentando a quantidade de NH_3 dessorvida. Ou seja, os grupos do tipo $\text{C}_x\text{P}_y\text{O}_z$ são, em grande parte, responsáveis pelo carácter ácido destes catalisadores [14].

Atendendo aos resultados de XPS, os grupos C-PO_3 , podem corresponder ao pico A, pois são os que se encontram em maior percentagem no catalisador e B aos grupos C-O-PO_3 .

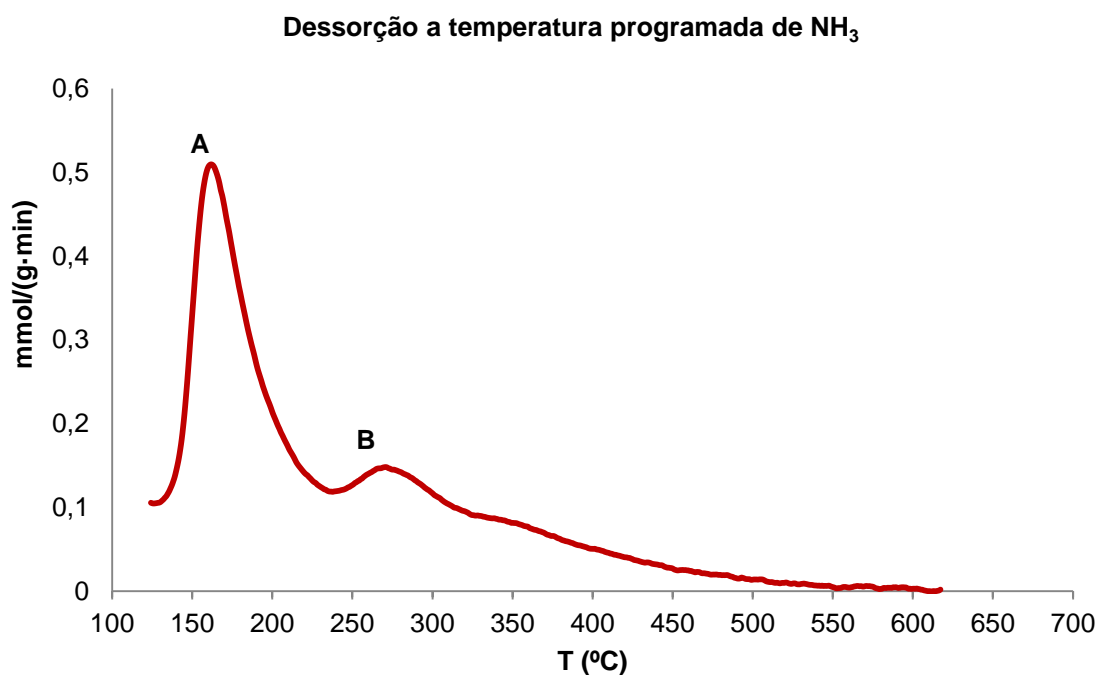


Figura 4.14: Curva de dessorção de amoníaco para o catalisador HA2800-0.

4.4. Testes catalíticos

Para avaliar a actividade e a selectividade destes catalisadores foram realizadas três experiências, baseadas em condições operatórias de outros autores [6]. As quantidades de água e hidrogénio produzidas nas reacções não são referidas.

As condições operatórias das experiências 1 e 2 (Tabela 4.7) são iguais, à excepção do gás de reacção seleccionado. A utilização de hélio proporciona uma atmosfera inerte, pelo que o intervalo de temperaturas de reacção pode estender-se até 800°C (temperatura de dessorção dos grupos de fósforo da superfície do catalisador). Por outro lado, a utilização de ar resulta numa atmosfera oxidante, limitando a temperatura de reacção a 500°C (em que se dá a gaseificação do carvão).

A experiência 3 consiste no estudo da conversão de etanol para várias temperaturas, velocidades espaciais e pressões parciais de etanol para o catalisador com maior da actividade e selectividade para o etileno, nas experiências 1 e 2.

Tabela 4.7: Condições operatórias das experiências 1 e 2.

	Condições operatórias	
	Experiência 1	Experiência 2
Gás de reacção	Hélio	Ar
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (°C)	350	350
Pressão parcial de etanol (atm)	0,02	0,02
W/F_{EtOH} ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \mu\text{mol}_{\text{EtOH}}$)	0,100	0,100
Velocidade espacial WHSV¹ ($\text{g}_{\text{EtOH}} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$)	1,66	1,66
Massa de catalisador (mg)	150	150

4.4.1. Experiência 1 - Atmosfera Inerte

Os resultados obtidos para a conversão de etanol em função do tempo, em atmosfera inerte, encontram-se representados na Figura 4.15.

A conversão do catalisador HA2800-0 é elevada e mantém-se constante até aos 40 minutos de reacção, instante em que começa a diminuir de forma constante. Existem menos pontos de conversão para o catalisador HA2800-0, entre 20 e 30 minutos, devido a uma interrupção momentânea dos registos no cromatógrafo.

¹ WHSV (*weight hourly space velocity*) é a razão entre o caudal mássico de etanol ($\text{g}_{\text{EtOH}}/\text{h}$) e a massa de catalisador (g_{cat}).

O catalisador HA3500-20 também apresenta uma elevada conversão nos primeiros 40 minutos, observando-se uma diminuição acentuada, parecendo a conversão estabilizar nos 50% aos 120 minutos. Este tipo de curvas é típico de deposição de coque nos centros ácidos. Este catalisador tem um volume mesoporoso inferior ao dos restantes catalisadores.

As curvas do catalisador HA3500-0 e HA3500-10 são idênticas, pois a sua estrutura porosa e química superficial são muito semelhantes.

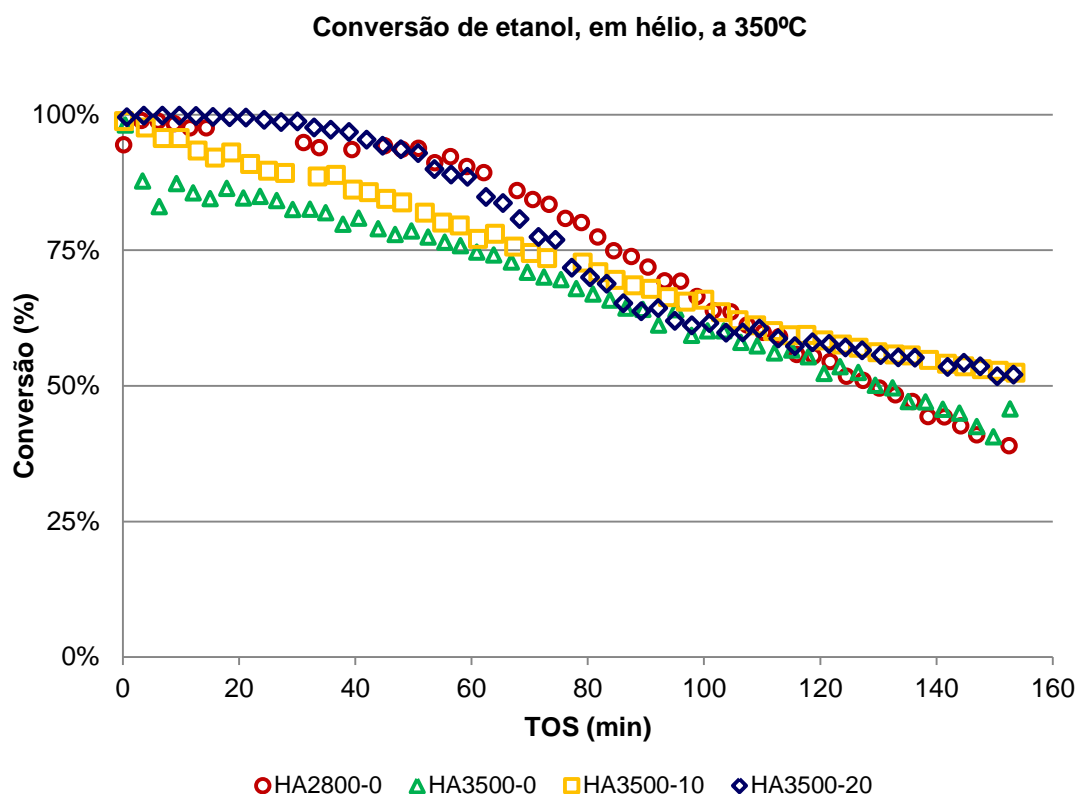


Figura 4.15: Evolução da conversão de etanol ao longo do tempo de reacção (TOS) para os catalisadores HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20, em hélio, a 350°C. (PEtOH = 0,02 atm; W/F= 0,100 g·s/μmol; WHSV=1,66 g/g.h).

Os catalisadores HA2800-0 e HA3500-20 apresentaram uma maior quantidade de CO desorvido durante a DTP-CO-CO₂, indicando a presença de grupos carbonilo, quinona e C-O-PO₃. Os grupos carbonilo e quinona não têm propriedades ácidas, no entanto, os grupos ésteres fosfato mais oxigenados são os centros ácidos do HA2800-0 (DTP-NH₃). Estes grupos também existem nos restantes catalisadores. Estes grupos de fósforo estão em elevada percentagem mássica na superfície do catalisador HA3500-20 e, apesar de não serem maioritários na superfície do catalisador HA2800-0, este apresenta uma quantidade de fósforo superficial bastante mais elevada do que a dos restantes catalisadores (XPS).

Os catalisadores HA3500-0 e HA3500-10 têm menos fósforo na superfície, pelo que o carácter ácido e a conversão são inferiores. A desactivação destes catalisadores pode dever-se à formação de coque, que bloqueia rapidamente os microporos.

Tabela 4.8: Selectividade e conversão registadas, em hélio, após 10 minutos de reacção.

Catalisador	Selectividade						Conversão
	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Etano	Dióxido de carbono	Metano	
HA2800-0	92,6%	3,9%	0,9%	1,9%	0,0%	0,7%	98%
HA3500-0	93,0%	2,7%	0,6%	2,3%	0,1%	1,3%	87%
HA3500-10	95,5%	2,1%	0,9%	1,2%	0,1%	0,0%	96%
HA3500-20	96,2%	0,9%	1,4%	0,7%	0,5%	0,1%	99%

Nos primeiros minutos de reacção (Tabela 4.8), os catalisadores preparados na presença de oxigénio demonstram ser os mais selectivos para a produção de etileno. A presença de etano e de metano pode estar associada a mecanismos de desactivação.

No final da experiência (Tabela 4.9), a selectividade para o etileno continua elevada para o catalisador HA3500-10. À medida que os catalisadores vão perdendo actividade, possivelmente devido à deposição de coque nos centros ácidos, a quantidade de etano e metano aumentam. A presença de dióxido de carbono para o catalisador HA3500-20 era previsível, porque a 350°C existem grupos que se decompõem como CO₂ (resultados da DTP-CO-CO₂, no capítulo 4.3.2).

Tabela 4.9: Selectividade e conversão registadas, em hélio, após 150 minutos de reacção.

Catalisador	Selectividade						Conversão
	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Etano	Dióxido de carbono	Metano	
HA2800-0	86,7%	7,7%	1,3%	2,3%	0,0%	2,1%	38,9%
HA3500-0	96,5%	1,0%	1,0%	0,9%	0,1%	0,5%	45,7%
HA3500-10	97,1%	1,2%	1,0%	0,6%	0,0%	0,0%	52,4%
HA3500-20	91,3%	4,1%	1,0%	2,1%	1,2%	0,4%	52,0%

4.4.2. Experiência 2 - Atmosfera Oxidante

Na Figura 4.16 estão representados os resultados da conversão de etanol, em ar. O tempo de reacção foi aumentado para os 340 minutos, pois de acordo com a literatura há um retardamento dos mecanismos de desactivação dos catalisadores, quando oxigénio está presente na corrente de gás [6].

O que *Bedia et al* verificaram é consistente com os resultados obtidos para estes catalisadores, nestas condições experimentais. A conversão de etanol é próxima de 100% e o catalisador permanece activo durante mais tempo na presença de oxigénio [6].

O catalisador HA2800-0 apresenta uma maior quantidade de fósforo à superfície (Tabela 4.3) e não perde actividade catalítica até ao final da experiência. Os catalisadores, com razão mássica de impregnação de 3, perdem actividade após 240 minutos, sendo que a diminuição da conversão é mais acentuada quanto menor é a percentagem de oxigénio, usada na activação.

Estes resultados demonstram que o oxigénio é um importante interveniente no processo, gaseificando o coque depositado nos centros activos.

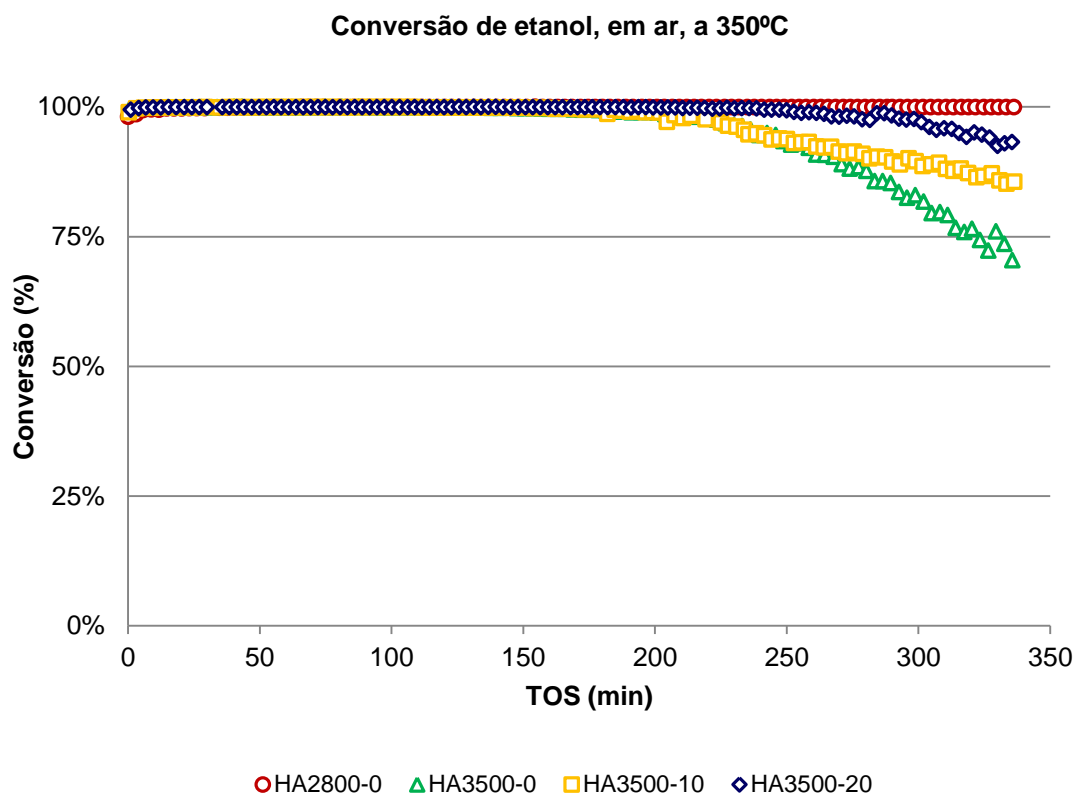


Figura 4.16: Evolução da conversão de etanol ao longo do tempo de reacção (TOS) para os catalisadores HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20, em ar, a 350°C. (PEtOH = 0,02 atm; W/F= 0,100 g.s/μmol; WHSV=1,66 g/g.h).

A alteração de atmosfera não provocou alterações relevantes na selectividade destes catalisadores para o etileno. As Tabelas 4.10 a 4.12 mostram que o catalisador HA2800-0 e o HA3500-20 são os mais promissores para a conversão de etanol.

Tabela 4.10: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 10 minutos de reacção.

Catalisador	Selectividade						Conversão
	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Etano	Dióxido de carbono	Metano	
HA2800-0	93,2%	1,7%	1,8%	0,0%	3,3%	0,0%	99,5%
HA3500-0	96,0%	0,3%	1,2%	0,0%	2,5%	0,0%	99,8%
HA3500-10	90,2%	0,2%	0,6%	0,0%	9,0%	0,0%	99,8%
HA3500-20	91,3%	0,0%	0,3%	0,0%	8,4%	0,0%	99,9%

Tabela 4.11: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 150 minutos de reacção.

Catalisador	Selectividade						Conversão
	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Etano	Dióxido de carbono	Metano	
HA2800-0	94,6%	0,9%	2,5 %	0,0%	2,0%	0,0%	99,9%
HA3500-0	93,4%	0,8%	4,0%	0,0%	1,8%	0,0%	99,7%
HA3500-10	89,1%	0,5%	5,2%	0,0%	5,2%	0,0%	99,8%
HA3500-20	92,3%	0,0%	2,4%	0,0%	5,3%	0,0%	99,9%

Tabela 4.12: Selectividade e conversão registadas, em ar, após 300 minutos de reacção.

Catalisador	Selectividade						Conversão
	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Etano	Dióxido de carbono	Metano	
HA2800-0	93,6%	1,0%	3,4%	0,0%	2,0%	0,0%	99,9%
HA3500-0	86,6%	3,0%	8,2%	0,0%	2,2%	0,0%	81,8%
HA3500-10	83,0%	1,6%	10,8%	0,0%	4,6%	0,0%	85,8%
HA3500-20	90,5%	1,3%	5,5%	0,0%	2,7%	0,0%	97,1%

Nas experiências em atmosfera oxidante não foram detectados etano e metano. Estes gases podem não se estar a formar nestas condições, se estiverem associados à desactivação. De qualquer forma, seriam oxidados a CO₂. O CO₂ produzido pode ser devido, também, à

gaseificação do catalisador, decomposição de grupos carboxílicos (DTP-CO-CO_2) ou à gaseificação de coque depositado nos centros ácidos, regenerando-os e aumentando o tempo de vida do catalisador.

Para a experiência 3 seleccionou-se o catalisador HA2800-0. Para além de permanecer activo durante mais tempo, a selectividade é sempre superior a 90% para o etileno, tornando-se de facto o mais selectivo a partir dos 150 minutos de reacção (quando realizada na presença de oxigénio, a 350°C). De qualquer forma, os catalisadores HA3500 também apresentam conversões e selectividades elevadas para o etileno.

Para compreender os efeitos da conversão catalítica na química superficial do catalisador HA2800-0 foi realizada uma análise de XPS à amostra após reacção (HA2800-R). A Tabela 4.13, a Tabela 4.14 e a Figura 4.17 mostram que a amostra HA2800-R se encontra mais oxidada que a amostra de catalisador fresco (HA2800-0).

Tabela 4.13: Percentagem mássica de carbono, oxigénio e fósforo na superfície do catalisador HA2800 antes (-0) e após (-R) a experiência 2.

	C	O	P
HA2800-0	88,1%	8,4%	3,5%
HA2800-R	81,6%	16,2%	2,2%

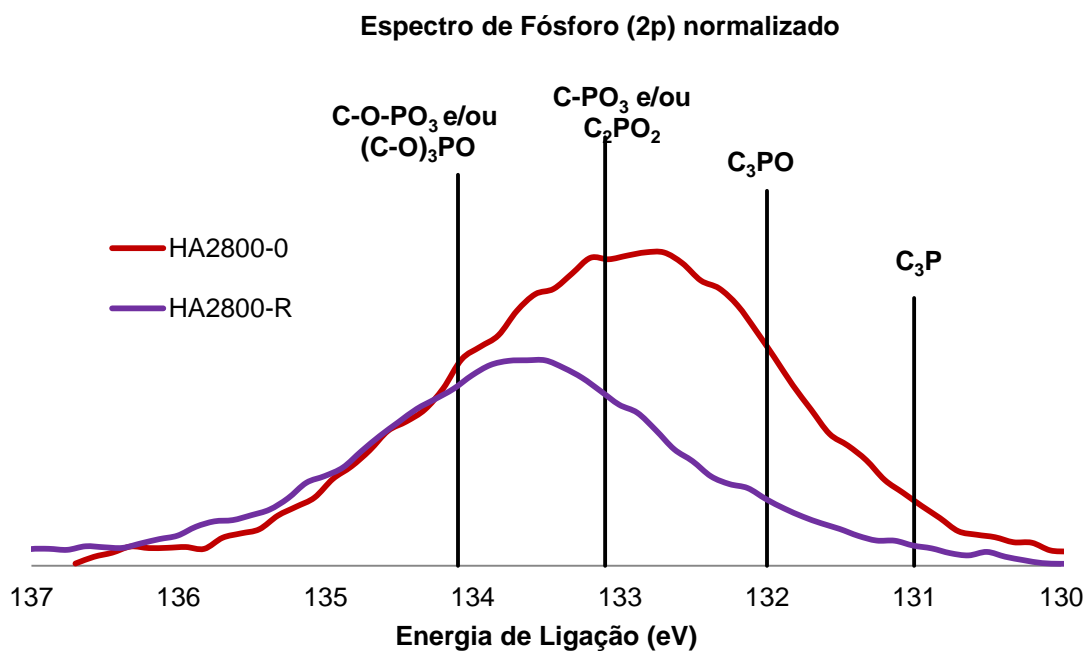


Figura 4.17: Espectro de fósforo para o catalisador HA2800-0 e HA2800-R.

Tabela 4.14: Contribuição dos diferentes grupos ésteres fosfato na superfície do catalisador HA2800 antes (-0) e após (-R) na experiência 2.

	C-O-PO₃ / (C-O)₃PO	C-PO₃ / C₂PO₂	C₃PO	C₃P
HA2800-0	12,7%	47,5%	31,1%	8,9%
HA2800-R	24,0%	47,7%	22,2%	6,1%

Os ésteres fosfato mais oxigenados aumentaram na amostra após reacção. A diminuição da percentagem de carbono era expectável devido à gaseificação do carvão. É importante referir que esta gaseificação é parcial, pois não se registaram perdas significativas de massa de catalisador após reacção, pelo que também é de salientar a elevada resistência à oxidação destes carvões activados. Esta resistência à oxidação está relacionada com a presença dos ésteres fosfato.

A contribuição de fósforo na superfície é significativamente menor, após reacção, e pode ser consequência da deposição de coque nos centros activos e à maior contribuição de oxigénio na superfície do catalisador. A desactivação dos catalisadores é acompanhada pelo aumento da selectividade para o dietil éter e para o acetaldeído, apoiando a deposição de coque nos centros activos de carácter mais ácido.

4.4.3. Experiência 3 _ Influência de outras condições operatórias

Para esta experiência seleccionou-se o catalisador HA2800-0 e ar como gás de reacção. Fez-se variar a temperatura de reacção, velocidade espacial e pressão parcial de etanol.

Para cada temperatura foram realizados dois ensaios principais. Primeiro, mantendo a pressão parcial de etanol constante ($P_{\text{EtOH}}=0,02$ atm) e fazendo-se variar a velocidade espacial, por alterações do caudal de etanol e ar. De seguida, para a mesma temperatura e a mesma amostra de catalisador realizavam-se ensaios, em que a velocidade espacial se manteve constante ($\text{WHSV}=1,66$ g/g.h) e a pressão parcial de etanol foi sucessivamente modificada por variações dos caudais de etanol e ar. A Tabela 4.15 mostra o conjunto das condições operatórias estudadas.

Tabela 4.15: Condições operatórias da experiência 3.

Temperaturas (°C)	Velocidade espacial WHSV (g/g.h)	Pressão parcial de etanol (atm)
250	2,76	0,01
275	2,21	0,02
300	1,66	0,04
325	0,83	0,06
350	0,47	0,08

As conversões médias foram calculadas com 25 minutos de reacção por condição. Para utilizar este método foi assumido que, apesar da conversão de etanol poder ser inferior, o catalisador não perde actividade durante os 340 minutos, independentemente da temperatura, à semelhança da experiência 2. De qualquer forma, existe um conjunto de condições repetidas para cada temperatura, sendo possível verificar se o catalisador sofreu uma perda de actividade significativa e os ensaios são ou não válidos.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 mostram as conversões de etanol para as condições anteriormente descritas. O aumento da pressão parcial de etanol e, em especial, o aumento da temperatura e a diminuição da velocidade espacial favorecem a conversão de etanol. A diminuição da velocidade espacial permite um maior tempo de contacto entre as fases, a cinética da reacção de desidratação é favorecida pelo aumento da temperatura.

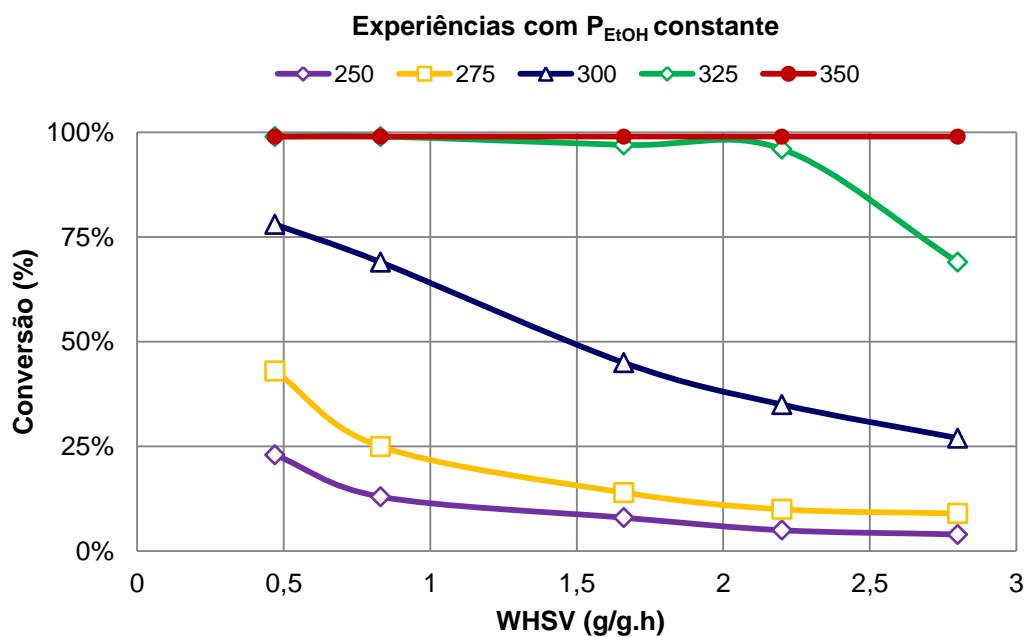


Figura 4.18: Testes catalíticos mantendo a pressão parcial de etanol constante (0,02 atm), variando a velocidade espacial para cinco temperaturas.

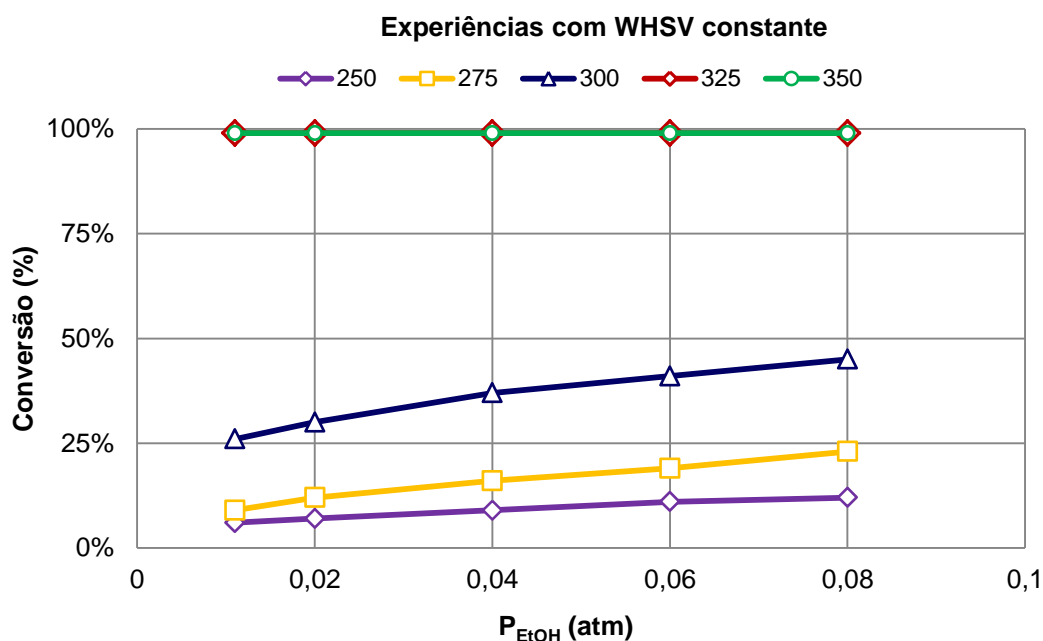


Figura 4.19: Testes catalíticos mantendo a velocidade espacial constante (1,66 g/g.h), variando a pressão parcial de etanol para cinco temperaturas.

Na Tabela 4.16 estão representadas as selectividades (médias) para os produtos principais, para cada temperatura. O aumento da temperatura favorece a selectividade para o etileno, tal como expectável.

Tabela 4.16: Selectividade de produtos para as várias temperaturas (valor médio).

Selectividade				
Temperatura (°C)	Etileno	Dietil éter	Acetaldeído	Dióxido de Carbono
250	19%	37%	40%	4%
275	36%	34%	25%	5%
300	68%	17%	13%	2%
325	91%	4%	3%	2%
350	96%	1%	2%	1%

5. Conclusões

Foram preparados quatro catalisadores a partir caroços de azeitona, activados com diferentes quantidades de ácido fosfórico e percentagens de oxigénio. Os catalisadores HA2800-0, HA3500-0, HA3500-10 e HA3500-20 foram caracterizados por adsorção/dessorção de azoto, adsorção de dióxido de carbono, espectroscopia fotoelectrónica de raios X e dessorção a temperatura programada de monóxido e dióxido de carbono. A amostra HA2800-0 foi, ainda, caracterizada por dessorção a temperatura programada de amoníaco.

Os quatro catalisadores foram usados na decomposição catalítica de etanol, à pressão atmosférica e a 350°C, em duas atmosferas (inerte e oxidante). A actividade e selectividade do catalisador HA2800-0 foram estudadas a diferentes temperaturas (250 a 350°C), pressões parciais de etanol (0,01 a 0,08 atm) e velocidades espaciais WHSV (0,47 a 2,76 g/g.h).

Os catalisadores preparados apresentaram isotérmicas de azoto do tipo I (modificada) e tipo II, com uma distribuição larga de poros. As áreas específicas obtidas por BET são próximas de 1400 m²/g. A activação com ácido fosfórico permitiu aumentar a mesoporosidade dos catalisadores. Uma maior razão de impregnação originou uma maior quantidade de ésteres fosfatos que provocam a expansão e dilatação da estrutura porosa. A utilização de 10% (v/v) de oxigénio na activação permitiu aumentar o volume de microporosos e a área específica, mas uma percentagem de 20% (v/v) diminuiu o volume de mesoporos e consequentemente a área específica do carvão.

A superfície dos catalisadores revelou um elevado teor de oxigénio e fósforo, sendo que a amostra HA2800-0 é a mais rica em fósforo. Uma maior temperatura de activação permitiu uma maior fixação de fósforo, na forma de ésteres fosfato. Uma maior razão de impregnação permitiu aumentar a quantidade de ésteres fosfato mais oxigenados. A activação na presença de ar permitiu aumentar o número de grupos carboxílicos, lactonas, fenóis e quinonas na estrutura do carvão.

Os ésteres fosfato mostraram ter elevada estabilidade térmica, dessorvendo como monóxido de carbono, a temperaturas superiores a 750°C. Os grupos mais oxidados de fósforo são centros ácidos de Brønsted e dessorvem primeiro que os grupos C₃P.

Os produtos da conversão catalítica de etanol resultaram principalmente de reacções de desidratação (o etileno e dietil éter). Observou-se que as selectividades são muito elevadas para o etileno (cerca de 90%), na presença de hélio ou de ar. Nas experiências com ar, a 350°C, o catalisador HA2800-0 é o mais activo e a conversão de 99,9% prolongou-se durante mais de 5 horas de reacção.

A presença de oxigénio no processo promoveu a gaseificação de coque depositado nos centros activos, diminuindo a desactivação, e a gaseificação parcial da superfície destes

catalisadores modificando a sua química superficial. A gaseificação da superfície é controlada pela presença dos grupos ésteres fosfatos que conferem, a estes catalisadores uma elevada resistência à oxidação.

O aumento da temperatura e da pressão parcial de etanol, bem como a diminuição da velocidade espacial aumentaram a conversão de etanol e a selectividade para o etileno. A 325°C e com pressão parcial de etanol de 0,02 atm, a conversão de etanol atingiu os 100% no intervalo de velocidades espaciais testado.

O produto de maior interesse económico é o etileno e comprovou-se que é possível obter este composto utilizando os catalisadores preparados. A conversão e a selectividade são elevadas para condições consideradas industrialmente suaves. Para uma aplicação industrial, estes catalisadores necessitam de um estudo mais aprofundado. Enumeram-se algumas propostas:

- a. Estudar as isotérmicas de adsorção e os XPS dos quatro catalisadores após reacção, em atmosfera inerte e oxidante, para os mecanismos de desactivação.
- b. Caracterizar os catalisadores HA2800-0 e HA3500-20 por adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelho ou dessorção a temperatura programada de outras bases (piridina), para compreender melhor as propriedades ácidas destes catalisadores.
- c. Realizar os testes catalíticos na presença de água, ou com etanol hidratado, para avaliar a conversão e a selectividade nestas condições.
- d. Simular o mecanismo e determinar os parâmetros cinéticos para o catalisador HA2800-0 com os resultados da experiência 3 e experiências propostas no ponto c. Seria interessante realizar uma experiência suplementar, a 310°C para ajustar correctamente a simulação aos pontos experimentais.
- e. Comparar os resultados obtidos com outros catalisadores utilizados na desidratação de etanol, nas mesmas condições operatórias deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- [1] OECD/IEA, “Energy projections to 2035,” em *World Energy Outlook*, França, 2011, p. 69 e 70 (ISBN 978 92 64 12413 4).
- [2] OECD/IEA, “Technology Roadmap - Energy and GHG reductions in the chemical industry via catalytic processes,” França, 2013, pp. 1, 6, 14, 21.
- [3] H. Zimmermann e R. Walzl, “Ethylene,” em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7ª ed., Weinheim, Wiley-VCH, 2007, p. 1 e 2.
- [4] M. Zhang e Y. Yu, “Dehydration of Ethanol to Ethylene,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 9505-9514, 2013.
- [5] Braskem, [Online]. Available: http://www.braskem.com.br/site.aspx/Propriedades_PeVerde. [Acedido em 2013 Agosto].
- [6] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. R.-M. e T. C. , “Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, pp. 302-310, 2011.
- [7] IUPAC, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units . Appendix II, vol. 46, Pergamon Press, 1976, p. 74.
- [8] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, 2 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [9] T. J. Bandoz, “Activated carbon surfaces in environmental remediation,” *Interface science and technology*, vol. 7, pp. 1-18, 28-30 (ISBN 978-0-12-370536-5), 2006.
- [10] G. Rodriguez, A. Lama, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén e J. Fernández-Bolaños, “Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds,” *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 5261-5269, 2007.
- [11] A. Chouchenea, M. Jeguirim, B. Khiarib, F. Zagroubac e G. Trouvéa, “Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen,” *Resources Conservation and Recycling*, vol. 54, pp. 271-277, 2009.
- [12] J. M. Rosas, R. Rosas-Ruiz, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, “Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons,” *Carbon*, vol. 50, pp. 1523-1537, 2012.
- [13] Panreac, [Online]. Available: <http://panreac.es/en/component/search/ethanol/?ordering=&searchphrase=all>. [Acedido em Setembro 2013].
- [14] J. B. García-Matamoros, “Catalizadores carbonosos obtenidos mediante activación química de resíduos lignocelulósicos (tese de doutoramento),” Málaga, Espanha (Disponível em www.biblioteca.uma.es), 2008.
- [15] R. Morrison e R. Boyd, *Química Orgânica*, 14ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 2005.
- [16] M. D. Donohue e G. L. Aranovich, “Classification of Gibbs adsorption isotherms,” *Advances in colloid and interface science*, Vols. %1 de %276-77, pp. 137-152, 1998.
- [17] F. Collet, M. Bart, L. Serres e J. Miriel, “Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials,” *Construction and building materials*, vol. 22, pp. 1271-1280, 2007.
- [18] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós e A. Linares-Solano, “Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons,” *Carbon*, vol. 42, pp. 1231-1236, 2004.
- [19] C. Nguyen e D. D. Do, “The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description,” *Carbon*, vol. 39, pp. 1327-1336, 2000.
- [20] F. Roquerol, J. Roquerol e K. Sing, “ADSORPTION BY POWDERS AND POROUS SOLIDS _ Principles, Methodology and Applications,” Academic Press, 1999, pp. 110-113 (ISBN 0-12-598920-2).
- [21] SCAI, “Scai _ Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación,” [Online]. Available: <http://www.scai.uma.es/>. [Acedido em 22 Agosto 2013].
- [22] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul e M. Wisniewski, “XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons,” *Carbon*, vol. 46, pp. 2113-2123, 2008.
- [23] texample, “Example: Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),” [Online]. Available: <http://www.texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>.

- [Acedido em Agosto 2013].
- [24] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder e G. E. Muilenberg, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [25] NIST, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database," [Online]. Available: <http://srdata.nist.gov/xps/>. [Acedido em Agosto 2013].
- [26] J. L. Figueiredo, M. R. Pereira, M. A. Freitas e J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1990.
- [27] J. Bedia, J. M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol," *Carbon*, vol. 47, pp. 286-294, 2009.
- [28] NIST, "XPS database," [Online]. Available: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. [Acedido em Agosto 2013].
- [29] E. C. Muñoz, "Conversión catalítica de metanol sobre catalizadores ácidos de carbono, estudio cinético," Málaga, Espanha, 2012.
- [30] Science Daily, [Online]. Available: http://www.sciencedaily.com/articles/e/ethanol_fuel.htm. [Acedido em Setembro 2013].
- [31] J. Bedia, J. M. Rosas, D. Vera, J. Rodriguez-Mirasol e T. Cordero, "Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts," *Catalysis Today*, pp. 89-96, 2010.
- [32] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas e M. Thommes, "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density," SpringerLink, 2004, pp. 143-145 (ISBN: 978-90-481-6633-6).
- [33] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García e J. D. Tascón, "Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties," *Carbon*, vol. 41, pp. 1493-1505, 2001.

7. Anexos

7.1. Espectros de XPS

Nas Figuras 7.1 a 7.3 encontram-se os espectros de XPS para os catalisadores HA3500.

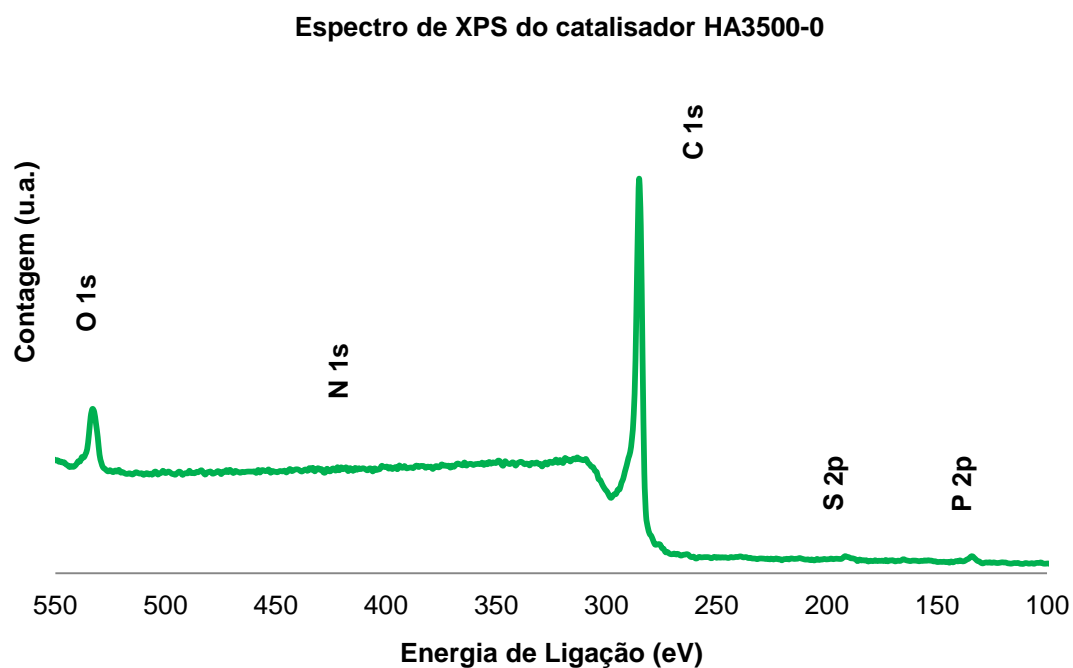


Figura 7.1: Espectro de XPS do catalisador HA3500-0.

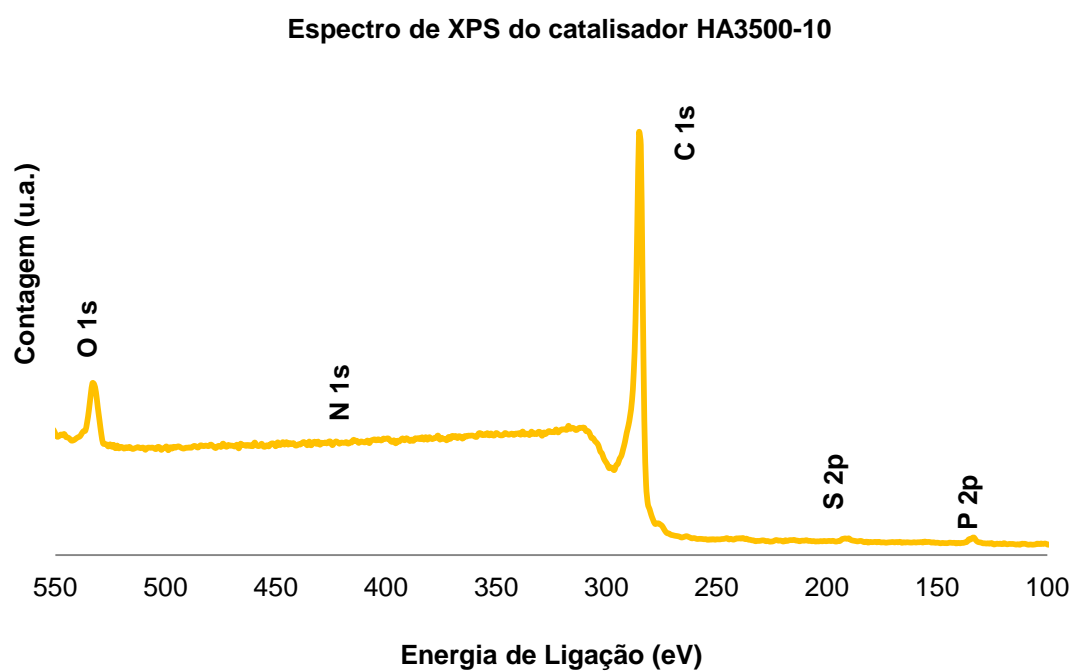


Figura 7.2: Espectro de XPS do catalisador HA3500-10.

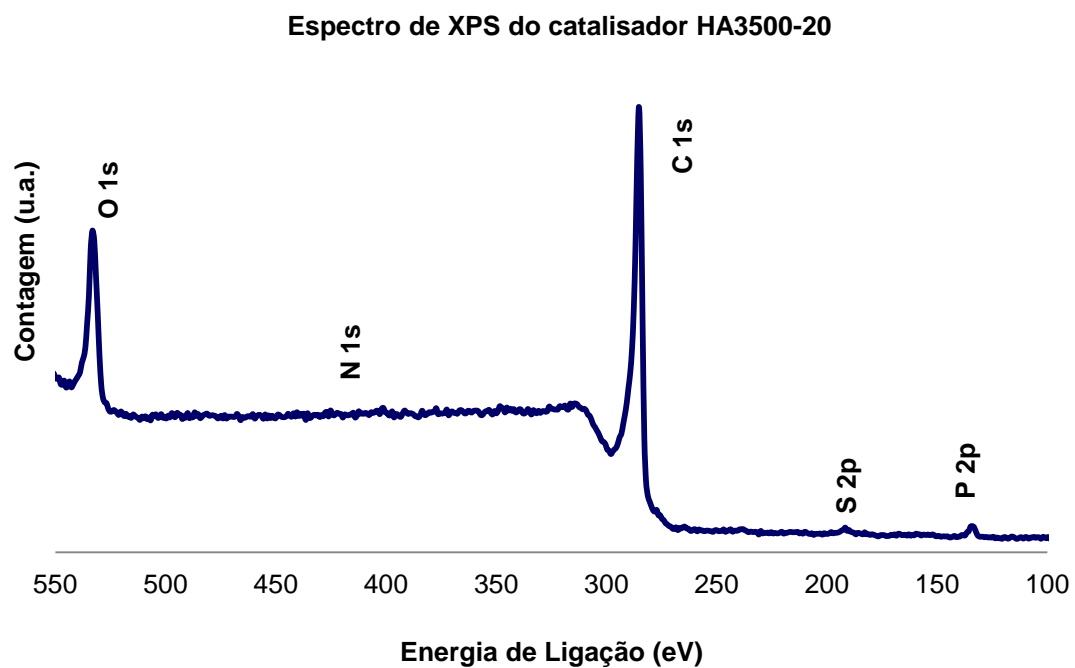


Figura 7.3: Espectro de XPS do catalisador HA3500-20.

7.2. Espectros de C1s

Nas Figuras 7.4 a 7.7 encontram-se os espectros de carbono C1s para os catalisadores HA2800-0 e restantes catalisadores HA3500.

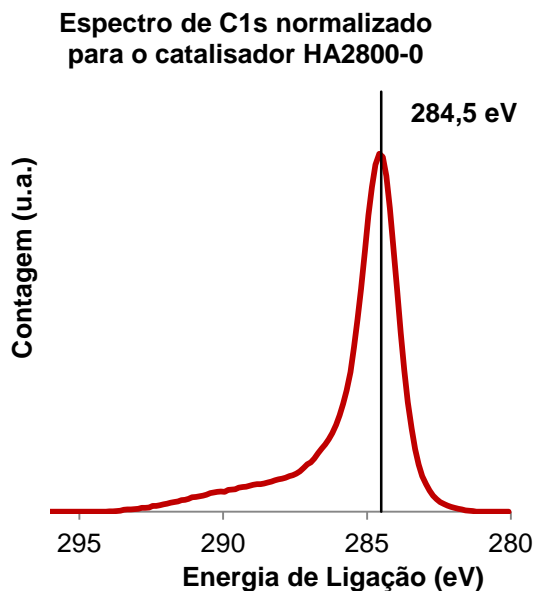


Figura 7.4: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-0.

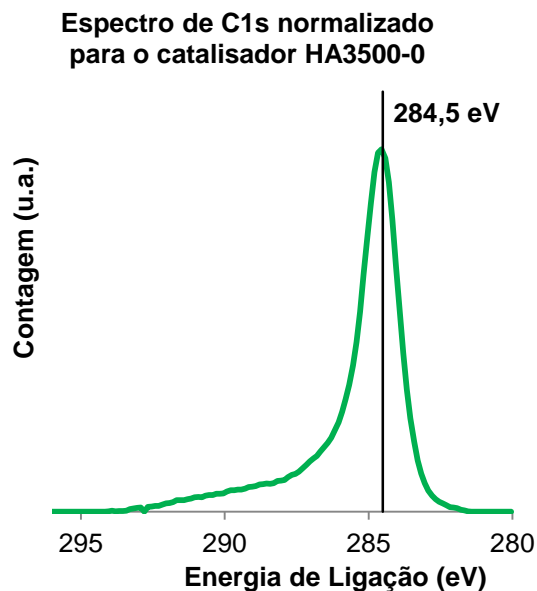


Figura 7.6: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-0.

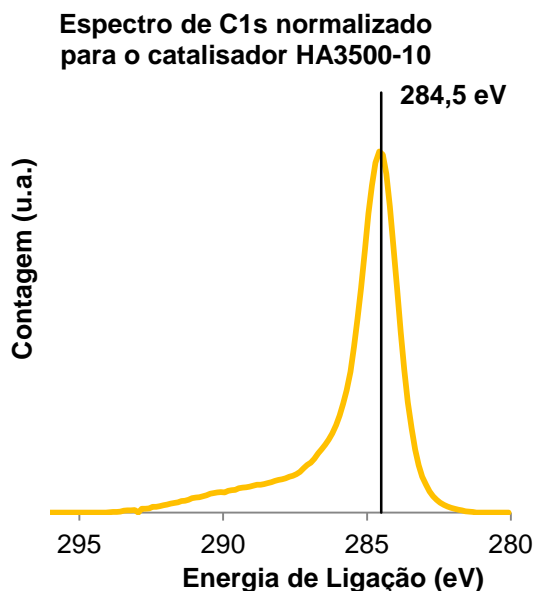


Figura 7.5: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-10.

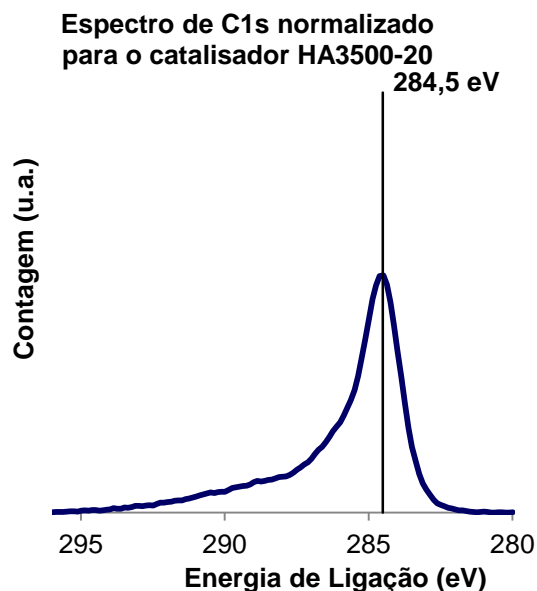


Figura 7.7: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA3500-20.

7.3. Espectros de O1s

As Figuras 7.8 a 7.11 mostram os espectros de oxigénio O1s para os catalisadores HA2800-0 e restantes catalisadores HA3500.

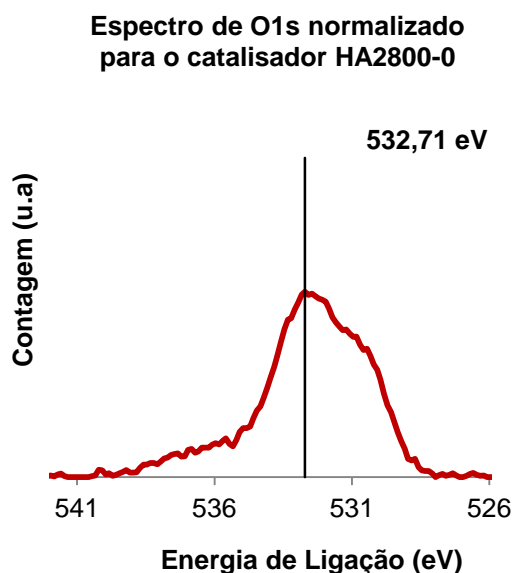


Figura 7.8: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA2800-0.

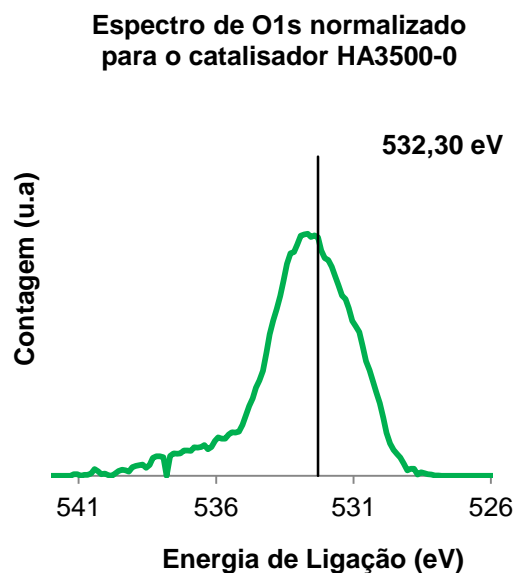


Figura 7.10: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-0.

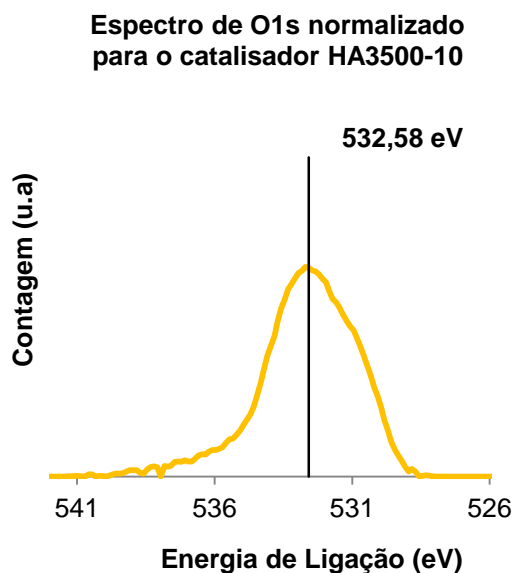


Figura 7.9: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-10.

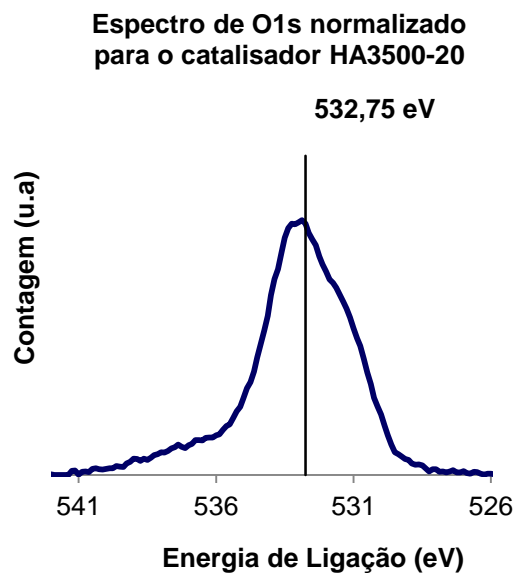


Figura 7.11: Espectro normalizado de oxigénio (1s) para o catalisador HA3500-20.

7.4. Espectros de fósforo P2p desconvolucionados

Nas Figuras 7.12 a 7.14 encontram-se os espectros de fósforo para o fósforo P2p para os catalisadores HA3500.

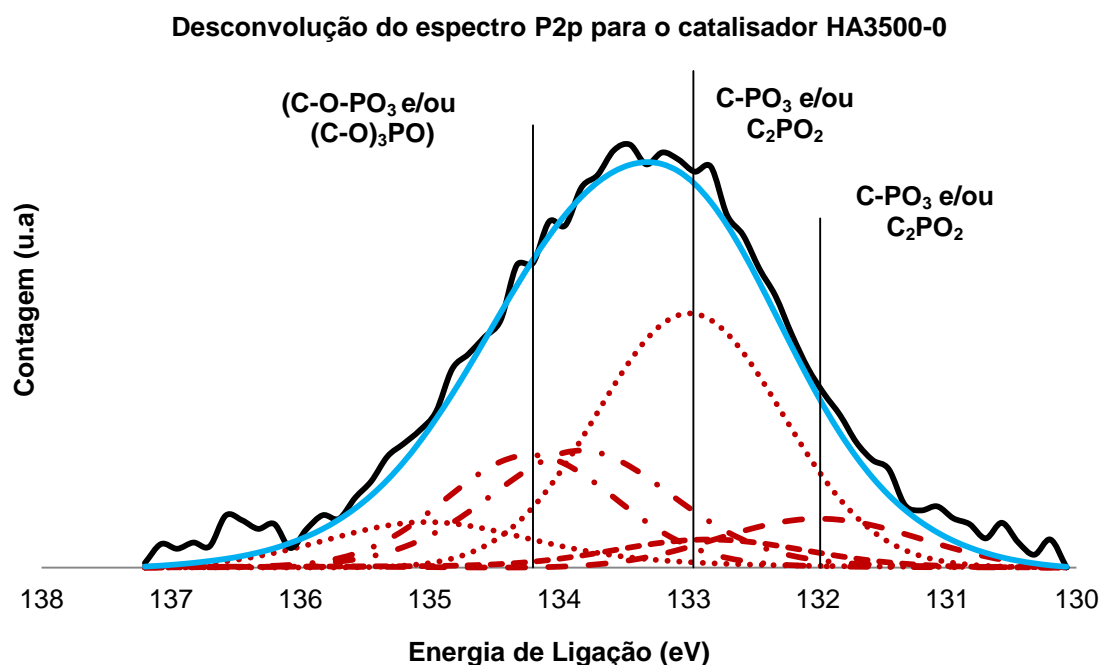


Figura 7.12: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-0 (linha **negrito** corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).

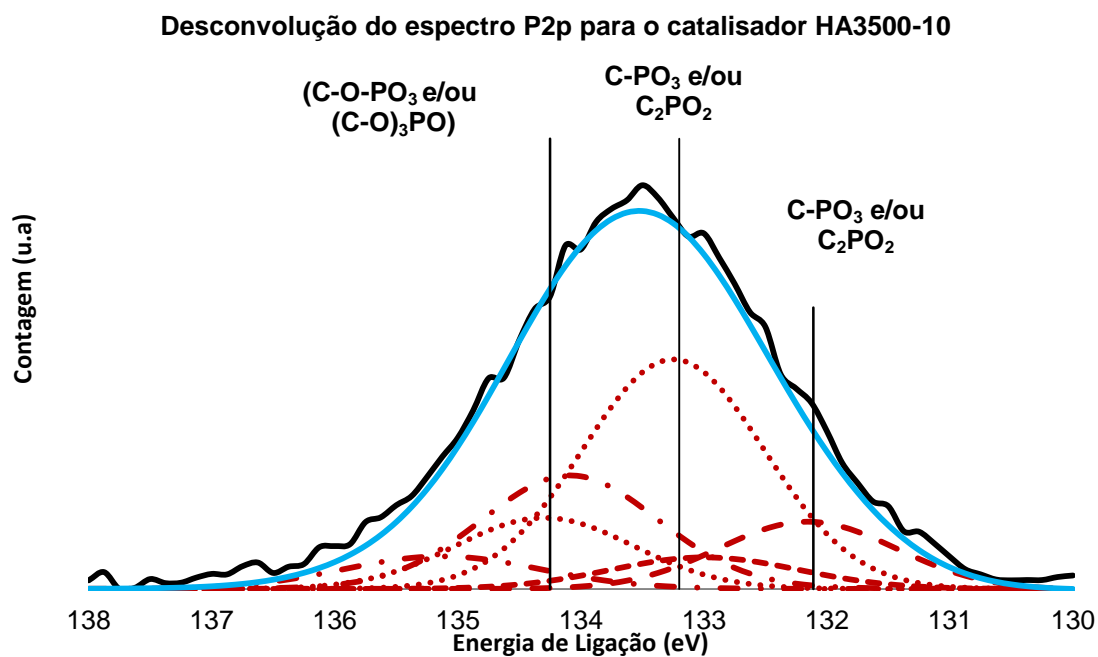


Figura 7.13: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-10 (linha **negrito** corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).

Desconvolução do espectro P2p para o catalisador HA3500-20

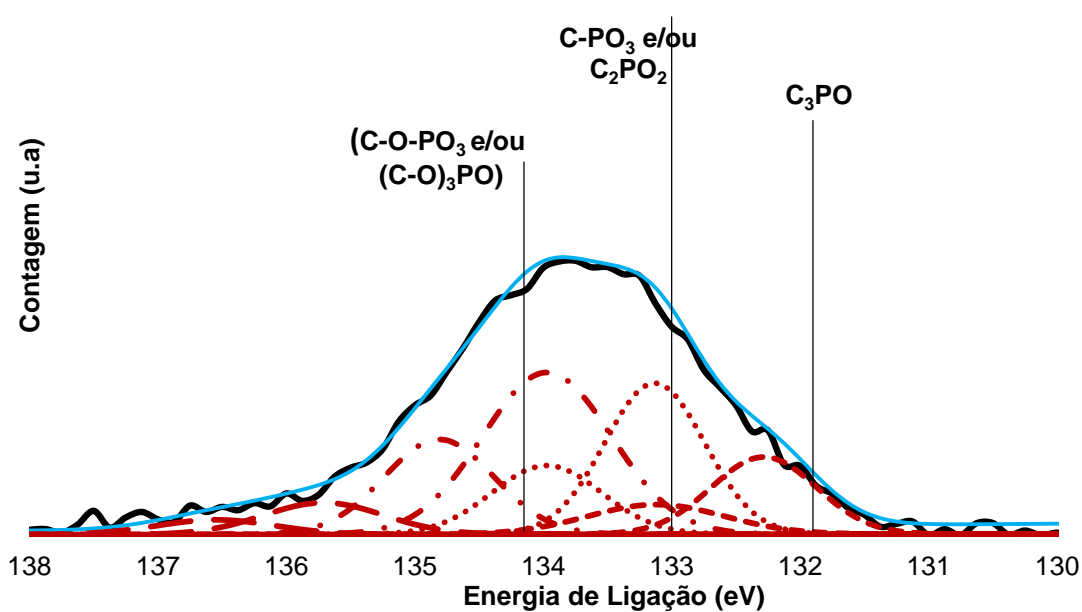


Figura 7.14: Desconvolução do espectro de fósforo (2p) para o catalisador HA3500-20 (linha **negrito** corresponde à curva de P2p e a linha azul a soma da área das curvas de desconvolução a vermelho).

7.5. Espectros da amostra HA2800-R

Nas Figuras 7.15 e 7.16 mostram os espectros de carbono e oxigênio para o catalisador HA2800-R.

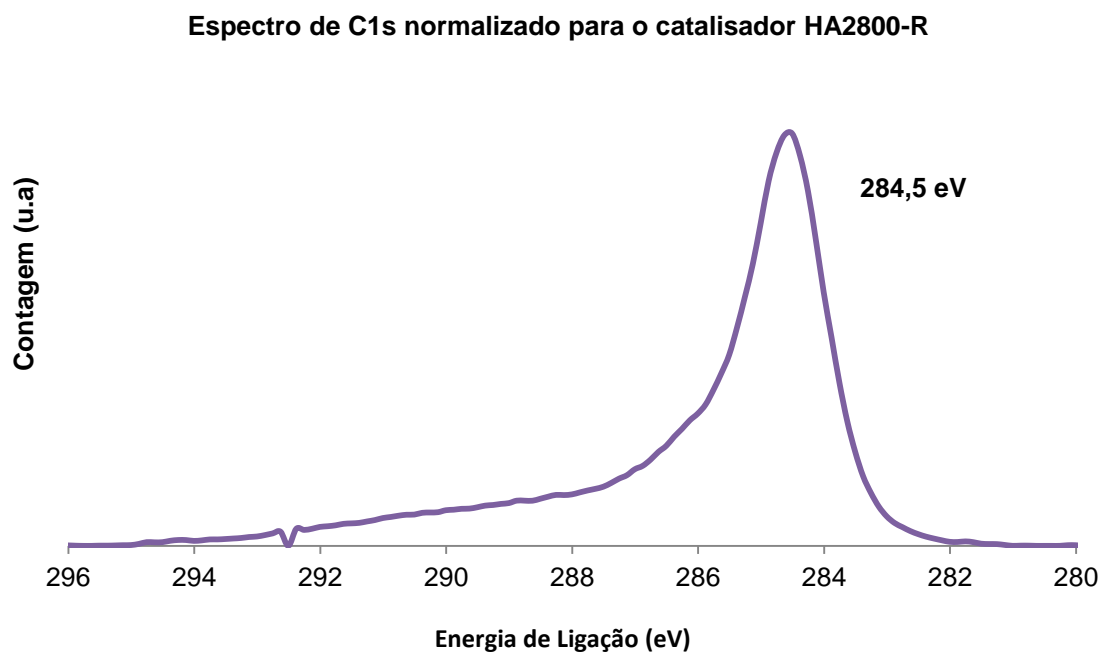


Figura 7.15: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-R.

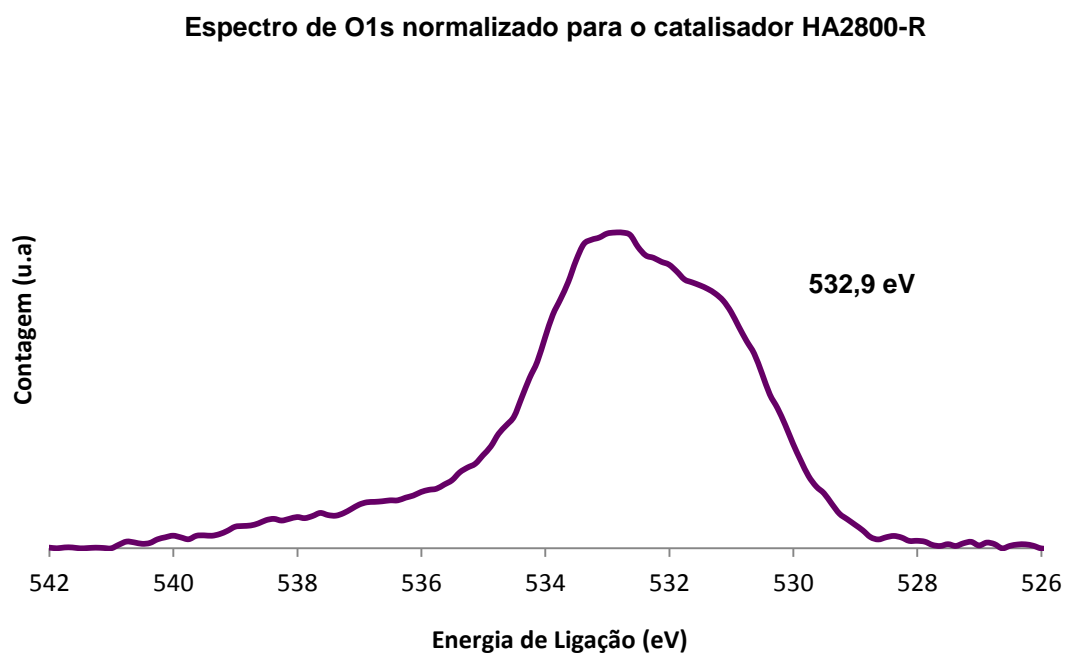


Figura 7.16: Espectro normalizado de carbono (1s) para o catalisador HA2800-R.

7.6. Isotérmicas de azoto

Na Tabela 7.1 encontram-se os dados das isotérmicas de azoto, para os quatro catalisadores.

Tabela 7.1: Dados das isotérmicas de azoto.

HA2800-0		HA3500-0		HA3500-10		HA3500-20	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,000997786	176,675034	0,00056724	132,203754	0,00105326	153,678978	0,00114955	165,534868
0,001716231	195,934448	0,0007174	139,501926	0,00120441	156,857274	0,0018067	175,646333
0,002362766	205,300484	0,0009577	147,678867	0,00238618	178,391961	0,00242914	182,149411
0,004742129	223,051294	0,0011983	154,041059	0,00531718	203,287226	0,00476738	196,85756
0,009816922	242,767311	0,00238972	173,924665	0,00998058	224,146526	0,00959841	212,654507
0,02953257	276,580135	0,00480085	194,593585	0,02998747	264,87866	0,03156544	244,103429
0,047892174	295,417151	0,00978037	216,637157	0,0515741	289,608376	0,05041478	259,827423
0,061134341	306,606805	0,02967796	255,521112	0,05721518	294,952981	0,0580217	265,159059
0,081224275	321,388541	0,05070521	278,540106	0,07940786	313,321066	0,0796516	278,22763
0,099580391	333,446714	0,06095022	287,498652	0,0994582	327,664029	0,10059075	289,132073
0,119502816	345,513344	0,07926637	301,508818	0,11953232	340,834682	0,12016897	298,125363
0,139912015	356,994265	0,09893089	314,968787	0,13970376	353,001155	0,14083976	306,723326
0,160223652	367,859313	0,11912992	327,457842	0,16005904	364,696077	0,16184773	314,676741
0,180880658	378,320663	0,13922064	339,081553	0,18050828	375,813933	0,18266795	321,951546
0,201927406	388,502166	0,15965564	350,238761	0,20133171	386,662182	0,20459653	328,969129
0,243927202	407,596611	0,18022096	360,992333	0,24484844	408,200363	0,24881948	341,453162
0,305472339	433,398264	0,20097998	371,472991	0,30602829	436,553349	0,30793559	355,363941
0,369483968	457,709092	0,2551879	397,226969	0,3657655	462,480439	0,36321577	366,28497
0,397955557	467,818266	0,31094343	422,156155	0,40026567	476,772751	0,40100866	372,834502
0,450337487	484,698552	0,34965632	438,624544	0,45181329	496,468838	0,4517835	380,61936
0,498740472	499,481749	0,40041394	459,116337	0,50103577	513,963947	0,50190544	387,569142

0,549303469	514,386402	0,45121854	477,861078	0,55143732	530,701922	0,55216851	394,080874
0,598798918	529,140423	0,49977697	494,730184	0,60127523	546,591082	0,60151249	400,056543
0,648904344	544,821067	0,55056617	511,261357	0,65124958	562,60546	0,65171523	405,815575
0,698823311	561,695063	0,59980892	526,860115	0,70133722	579,567042	0,70167017	411,552624
0,748129391	580,746397	0,65002273	542,88752	0,75085118	598,740604	0,75295288	417,55001
0,798026197	603,643782	0,69946231	559,936808	0,80099644	622,297412	0,80186629	423,843814
0,821183694	615,915088	0,74945161	579,726049	0,82357219	635,594296	0,82336611	427,095337
0,849362219	632,585463	0,7990866	603,662078	0,853118	655,645614	0,8543299	431,89109
0,874047007	648,95824	0,82267791	617,546364	0,87639729	676,014065	0,87814687	436,196327
0,899565914	666,919547	0,8508117	637,356151	0,90196475	704,97317	0,9037116	441,509571
0,925656049	684,07542	0,8747752	659,087998	0,92551945	742,967496	0,92797849	447,592379
0,951833825	696,484694	0,89798404	686,005777	0,94404546	786,576074	0,95336605	455,466441
0,971335024	703,490094	0,92646385	732,154166	0,96949084	876,750408	0,97795414	465,917564
0,976180386	705,433661	0,94567891	782,633299	0,97582869	904,352353	0,98552819	469,99651
0,989469181	710,638392	0,96846973	878,194411	0,99680196	951,672608	0,99432487	474,436229
0,99342129	712,368697	0,97555499	917,442197	0,97896692	945,556648	0,99783111	476,891903
0,972604537	710,827321	0,9971473	968,13802	0,96728394	936,656255	0,97819483	474,399369
0,941657755	704,345725	0,97872796	964,109648	0,95562773	916,625723	0,94548811	466,003965
0,915696163	698,436281	0,97051638	956,30915	0,92269712	821,918433	0,91816889	458,680606
0,898336794	694,401105	0,95378334	913,330994	0,90161956	773,235913	0,90392887	455,311559
0,874499433	688,239419	0,92863853	819,015754	0,87752848	732,68486	0,87837131	450,09211
0,85208797	680,335668	0,8929953	735,711564	0,85276954	701,570137	0,85332049	445,718625
0,826069531	668,112932	0,87646815	710,695361	0,82773347	676,554471	0,82843576	441,870042
0,799776791	653,1325	0,85018125	678,610957	0,80114977	655,332446	0,80315221	438,449894
0,756462724	627,23789	0,82555755	655,405845	0,75090082	624,328269	0,75043953	432,292183
0,695059269	594,86379	0,80210041	637,458533	0,70140344	601,316257	0,7002108	427,041076
0,650437179	575,421778	0,75107229	606,357296	0,65320635	582,840314	0,6500845	422,157033
0,602161336	557,073243	0,70081608	582,923036	0,60186864	565,598676	0,60016194	417,368452
0,551210109	539,775037	0,65345933	564,80856	0,55082391	550,231994	0,55133469	412,580391
0,501303474	523,989531	0,60260745	547,557019	0,50172412	535,701657	0,5003739	406,977857

0,452143297	497,514601	0,55129089	531,568382	0,44738211	508,46873	0,45541073	396,565241
0,396904172	469,765791	0,50095064	516,746635	0,39552619	477,526272	0,40052725	381,609872
0,346261424	450,446772	0,45074422	491,767058	0,34055866	453,445349	0,34375063	370,508459
0,292857268	429,249462	0,39408818	459,201644	0,29151074	431,242319	0,30498381	362,241202
		0,34847882	439,677858				
		0,29369855	415,842841				

7.7. Isotérmicas de dióxido de carbono

Na Tabela 7.2 encontram-se os dados das isotérmicas de dióxido de carbono, para os quatro catalisadores.

Tabela 7.2: Dados das isotérmicas de dióxido de carbono.

HA2800-0		HA3500-0		HA3500-10		HA3500-20	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,001470582	11,9110062	0,00010474	1,01038178	0,00010571	0,81492101	0,00162099	12,495516
0,003137189	19,2702856	0,00176952	9,41409252	0,00183762	9,00172684	0,003368786	20,4765586
0,005226174	26,3573906	0,00330043	14,4306118	0,00312707	13,0415834	0,004661763	25,2716259
0,006309066	29,5380452	0,00469604	18,2261556	0,00471242	17,4170811	0,006385976	30,7834292
0,009565068	37,7824083	0,0063773	22,213533	0,00641782	21,4326969	0,009541689	39,2541695
0,012699179	44,6257307	0,00796639	25,592791	0,00954863	27,8664744	0,012691661	46,4401807
0,014234217	47,7536156	0,00953962	28,6617893	0,01269488	33,621064	0,014236398	49,7062394
0,017450197	53,7049519	0,01112074	31,5213121	0,01426028	36,3419106	0,017425411	55,809017
0,0205651	59,0418277	0,01269658	34,203934	0,01743986	41,356889	0,020565523	61,2888602
0,022127866	61,6212186	0,0142681	36,7195428	0,02056655	45,9366216	0,022125924	63,9124695
0,025311052	66,5240954	0,01584381	39,1206123	0,02529475	52,274048	0,025297882	68,8162302
0,030018816	73,2074686	0,01741362	41,4291075	0,03000482	58,1253875	0,030005996	75,4852912
		0,01899224	43,6413821				
		0,02056178	45,7674972				
		0,02213451	47,8314176				
		0,02380936	48,7118847				
		0,02552189	52,4685309				
		0,02716285	54,6729482				
		0,02831484	56,2677104				
		0,03001927	58,4835583				